

Trabajo Fin de Máster

Experimentos de refrigeración electrocalórica

Autor:

David Gracia Alcalde

Directores:

Marco Evangelisti Crespo

Javier Blasco Carral

FACULTAD DE CIENCIAS

2021

Resumen

Ante la necesidad de avanzar en nuevas formas de refrigeración cerca de temperatura ambiente, este trabajo va a centrarse en la refrigeración electrocalórica, basada en el efecto electrocalórico (EEC) que presentan los materiales ferroeléctricos. Más concretamente, en este trabajo ha habido dos objetivos principales. El primero de ellos fue realizar la síntesis, caracterizar la estructura y estudiar las propiedades físicas de la familia de fases Aurivillius $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ como potencial material refrigerante, mientras que el segundo fue avanzar en el desarrollo de un equipo experimental capaz de realizar medidas directas del efecto electrocalórico.

Se sintetizaron muestras de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ para concentraciones entre $x = 1.00$ y $x = 1.25$. La determinación de sus estructuras cristalográficas mediante difracción de rayos X ha mostrado que resultan ser parte ortorrómbicas y parte tetragonales a temperatura ambiente. Medidas de calorimetría diferencial de barrido han dado como resultado la ausencia de transiciones abruptas, apareciendo en su lugar transiciones que se extienden en temperatura durante más de 100 K. Estos resultados son consistentes con el comportamiento de un ferroeléctrico relaxor.

Por otra parte, se ha progresado en el desarrollo de un calorímetro para tomar medidas directas del EEC en condiciones cuasi-adiabáticas en función de la temperatura, pudiéndose aplicar campos de hasta $E = 2 \text{ kV}/d$, donde d es el espesor de la muestra. En concreto, se han implementado tanto el cableado como la automatización de las medidas. Las medidas directas del EEC de los compuestos de control $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZTO) han sido acordes con resultados publicados con anterioridad. Desafortunadamente, el EEC de las fases Aurivillius $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ha resultado ser muy pequeño debido a su comportamiento relaxor, siendo de alrededor de 10 mK. Por último, se ha investigado también el calentamiento debido al efecto Joule por corrientes de fuga en las muestras, en particular, se ha visto que este efecto se vuelve muy relevante para temperaturas por encima de 350 K y altos campos eléctricos.

Abstract

Facing the need of advancing in new methods of refrigeration near room temperature, this dissertation focuses on the cooling via the electrocaloric (EC) response of ferroelectric materials. Specifically, we target two objectives, namely, the synthesis and determination of the structure and physical properties of the family of Aurivillius phases $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, with potential application in EC cooling, and the development of an experimental setup capable of directly measuring the EC effect.

$\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ samples were synthesized for concentrations between $x = 1.00$ and $x = 1.25$. Their crystallographic structures are partly orthorhombic and partly tetragonal, as determined at room temperature by X-ray diffraction. Differential scanning calorimetry shows no distinctly sharp ferroelectric phase transitions, but rather broad anomalies spanning over 100 K. These characteristics are consistent with relaxor-like ferroelectric behaviour.

In parallel, we have progressed in the development of a quasi-adiabatic calorimeter for direct EC measurements as a function of temperature and for electric fields up to $E = 2 \text{ kV}/d$, where d is the sample thickness. Specifically, we have implemented the electrical wiring and the automatization of the measurements. Test measurements of the EC effect on well-studied EC compounds of formula $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZTO) compare correctly with published results. Unfortunately, the EC effect measured for the Aurivillius phases is very small at any temperature because of their relaxor-like nature, being of the order of 10 mK at best. Lastly, we have investigated the effect of Joule heating due to leakage currents, as particularly evident for every sample at temperatures higher than 350 K and large electric fields.

Índice

1. Introducción y objetivos	1
2. Efecto electrocalórico	2
2.1. Procesos termodinámicos	3
2.2. Refrigeración electrocalórica	5
2.3. Materiales refrigerantes	6
3. Fases Aurivillius $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	7
3.1. Síntesis por estado sólido	9
3.2. Caracterización estructural	11
3.3. Determinación transiciones ferroeléctricas	16
3.4. Muestras $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$	18
4. Medidas directas EEC	19
4.1. Equipo experimental	20
4.2. Medidas en $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$	22
4.3. Medidas en $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	25
4.4. Efecto Joule	26
5. Conclusiones	29
Bibliografía	30

1. Introducción y objetivos

En la actualidad, la energía dedicada tanto a refrigeración doméstica como industrial supone aproximadamente el 20 % del consumo total alrededor del mundo [1]. La tecnología dominante para ello es la de compresión de vapores químicos basados en hidroclorofluorocarburos (HCFs), que contribuyen fuertemente al efecto invernadero. Además, la eficiencia y la reducción de tamaño de estas tecnologías ya casi ha alcanzado su límite, lo que hace que la búsqueda de nuevas alternativas de refrigeración cerca de la temperatura ambiente sea un campo muy activo de investigación.

Una de las alternativas más prometedoras es la de utilizar refrigerantes de estado sólido, que gracias a sus mayores densidades son susceptibles de formar parte de dispositivos menos voluminosos, además de presentar mejores eficiencias y poder llegar a ser integrables en dispositivos electrónicos. Dentro de este campo existen diferentes candidatos, como los termoelectrónicos, los materiales magnetocalóricos o los materiales electrocalóricos. De entre ellos, los materiales magnetocalóricos, aquellos que sufren un cambio de temperatura y entropía al variar el campo magnético externo, han sido los más investigados a nivel mundial. Estos materiales poseen grandes eficiencias, llegando al 60 %-70 % por el 10 % de los termoelectrónicos o el 40 %-50 % de los vapores químicos [2], presentando además los mejores resultados en cuanto a potencial refrigerante al exhibir los mayores cambios de temperatura. Sin embargo, para conseguir el cambio de temperatura en un material magnetocalórico se hace necesario aplicar campos magnéticos externos altos, algo que puede resultar complicado de hacer al requerirse grandes imanes.

Es aquí donde aparecen los materiales electrocalóricos, de eficiencias similares a los magnetocalóricos [2], pero que en este caso presentan efecto electrocalórico (EEC), sufriendo también un cambio de temperatura y entropía pero bajo la variación de un campo eléctrico externo en lugar de un campo magnético. De esta forma, solo se hace necesario cambiar el voltaje aplicado en el material, algo más sencillo de hacer. Gracias a esto y a la aparición del efecto electrocalórico gigante, medido por primera vez en una película delgada de $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ con cambios de hasta 12 K [3], los materiales electrocalóricos se han convertido en candidatos capaces de competir con los magnetocalóricos.

Los materiales ferroeléctricos son los que presentan el efecto electrocalórico. En la mayor parte de trabajos dedicados a estudiar su potencial refrigerante se suelen realizar medidas indirectas a partir de cálculos con igualdades de Maxwell, más rápidos de realizar pero que pueden llegar a ser poco fiables en algunos casos [4]. Por este motivo se hace necesaria también la caracterización del efecto electrocalórico de forma directa, es decir, midiendo directamente en función del tiempo cómo varía la temperatura de uno de estos materiales cuando se aplica o retira un campo eléctrico.

Por otro lado también tiene interés el encontrar nuevas familias de materiales ferroeléctricos capaces de servir como refrigerantes electrocalóricos a temperatura ambiente, ya que aquellos que presentan los mayores efectos electrocalóricos reportados hasta ahora contienen plomo (Pb), un elemento tóxico.

Dentro de este contexto es donde se sitúa este trabajo, cuyos objetivos van a estar relacionados tanto con la caracterización experimental directa del EEC como con el estudio de nuevas familias de materiales candidatas a ser refrigerantes. Más concretamente, los dos objetivos principales de este trabajo fueron:

- Estudiar la familia de fases Aurivillius con estequiometría $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, materiales ferroeléctricos candidatos a funcionar como refrigerantes electrocalóricos.
- Avanzar en el desarrollo de un equipo experimental capaz de realizar medidas directas del EEC en condiciones cuasi-adiabáticas.

Comenzaré el trabajo con una introducción sobre el EEC y cuál sería el principio de funcionamiento de un refrigerador basado en él. De esta forma se podrán ver cuáles han de ser las características que ha de cumplir un material para poder ser un buen refrigerante electrocalórico a temperatura ambiente y por qué las fases Aurivillius pueden ser buenas candidatas. Posteriormente el trabajo estará dividido en dos partes principales, cada una de ellas relacionada con uno de los puntos destacados anteriormente.

En la primera de ellas haré el estudio de la familia de fases Aurivillius $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Para varios de estos compuestos hice tanto su síntesis por reacción de estado sólido como la determinación de sus transiciones ferroeléctricas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y su caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD). También realizaré una breve introducción a los diferentes mecanismos que hacen aparecer la ferroelectricidad en las perovskitas, entre ellas las de fase Aurivillius, que por el hecho de ser fases laminares poseen mecanismos que originan su ferroelectricidad diferentes a compuestos muy relacionados como las perovskitas simples.

En una segunda parte, realizaré una descripción del equipo y el método experimental llevado a cabo en el laboratorio para conseguir medir de forma directa el EEC en condiciones cuasi-adiabáticas. Comenzaré primero con medidas realizadas en $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZTO), que al haber sido estudiadas en la referencia [4], servirán para comprobar que el equipo experimental consigue medir el EEC de forma adecuada. Después seguiré con los compuestos de la familia $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ estudiados en la primera parte del trabajo y comentaré los resultados obtenidos. Para acabar, hablaré sobre el papel que juega el calentamiento por efecto Joule debido a corrientes de fuga (*leak*) que pueden aparecer en las muestras. En concreto, este efecto puede llegar a enmascarar totalmente el EEC dificultando su determinación y es, además, una de las mayores limitaciones a la hora de querer conseguir una refrigeración electrocalórica efectiva.

2. Efecto electrocalórico

En esta sección voy a desarrollar el formalismo del efecto electrocalórico (EEC), para ver de qué depende, cómo se puede medir y qué características se deben buscar en un material ferroeléctrico para que sea un buen refrigerante. También comentaré el principio de funcionamiento termodinámico que da como resultado la extracción neta de calor de un sistema aprovechando este efecto.

El efecto electrocalórico es la variación de temperatura y entropía que ocurre en un material ferroeléctrico al cambiar el campo eléctrico externo, es decir, la diferencia de potencial aplicada.

Este efecto se puede determinar de dos formas distintas. La primera de ellas y más habitual en la bibliografía es calcular el efecto de forma indirecta con igualdades de Maxwell a partir de medidas de calor específico C_E y polarización P . La segunda manera es mediante medidas directas, en las que se mide en función del tiempo la variación de temperatura en una muestra al cambiar el campo eléctrico (voltaje) aplicado.

2.1. Procesos termodinámicos

Para comenzar, describiré los diferentes procesos termodinámicos que admite un ferroeléctrico junto con los cálculos que permiten cuantificar el efecto electrocalórico de forma indirecta. Partiendo de un sistema en el que las dos variables que van a ser relevantes son la temperatura T y el campo eléctrico E , en el formalismo entrópico la relación termodinámica fundamental será $S = S(T, E)$, que en forma diferencial es

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE. \quad (1)$$

Utilizando la definición de calor específico para un sistema que intercambia calor a campo eléctrico constante

$$C_E = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E, \quad (2)$$

donde $U = TS$ es la energía interna, se puede reescribir la ecuación (1) como

$$dS = \frac{C_E}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE. \quad (3)$$

Con esta expresión se pueden calcular ya cómo van a ser los tres procesos termodinámicos que van a aparecer en un ferroeléctrico. Estos procesos son (i) isoelectrico ($dE = 0$), (ii) isoterma ($dT = 0$) y (iii) adiabático ($dS = 0$).

Proceso isoelectrico

En este proceso se impone a la ecuación (3) la condición de campo fijo $dE = 0$, lo que permite calcular la transferencia de energía en forma de calor a lo largo de este proceso al ser $dQ = TdS$. Además, al tratarse de un proceso a campo eléctrico E constante, este calor transferido Q va a coincidir con la diferencia de entalpía ΔH , que va a ser

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_E(T) dT, \quad (4)$$

lo que hace que a este proceso también se le llame entálpico isoelectrico. Cabe destacar que este proceso va a ser uno de los que participe en el principio de funcionamiento de un refrigerador electrocalórico.

Proceso isoterma

Para este proceso, imponiendo la condición $dT = 0$, la ecuación (3) permite calcular la variación de entropía debida a la parte polar del ferroeléctrico ΔS_P a temperatura constante para una cierta variación del campo eléctrico, utilizando la relación de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$

$$\Delta S_P = \int_{E_i}^{E_f} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE. \quad (5)$$

Es interesante notar que con esta ecuación es posible calcular de forma numérica lo que cambia la entropía de un material ferroeléctrico al variar el campo eléctrico externo a partir de medidas de polarización P . Este es además uno de los cálculos que se realiza a la hora de determinar el efecto electrocalórico de forma indirecta.

Proceso adiabático

Imponiendo ahora en la ecuación (3) la condición $dS = 0$, es posible calcular la variación de temperatura ΔT_{ad} a partir del calor específico C_E y de la polarización P cuando no hay intercambio de calor, utilizando la misma relación de Maxwell que en el caso anterior

$$\Delta T_{ad} = - \int_{E_i}^{E_f} \left(\frac{T}{C_E} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE. \quad (6)$$

Al ser T y C_E siempre positivos y teniendo en cuenta que $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E < 0$, ya que un incremento de la temperatura a campo fijo tenderá a reducir la polarización P , se llega a:

$$* \quad dE < 0 \Rightarrow \Delta T_{ad} < 0.$$

$$* \quad dE > 0 \Rightarrow \Delta T_{ad} > 0.$$

Es decir, en un proceso adiabático si se varía el campo de forma que éste aumente entonces la temperatura deberá aumentar y a la inversa, variar el campo haciendo que éste disminuya reducirá la temperatura del sistema. Una dependencia más explícita se puede obtener suponiendo que en el sistema el término de energía dominante para un dipolo eléctrico es $U = -\vec{p}\vec{E} = -pE\cos\theta$, donde \vec{E} es el campo eléctrico, \vec{p} el momento dipolar y θ el ángulo entre ellos. En este caso, la probabilidad de encontrar al dipolo en una cierta orientación a temperatura T es

$$P = \frac{1}{Z} e^{\frac{pE\cos\theta}{k_B T}}, \quad (7)$$

con k_B la constante de Boltzmann y Z la función de partición. Como en un proceso adiabático la entropía se conserva, entonces al pasar de (E_1, T_1) a (E_2, T_2) las probabilidades deben coincidir

$$\frac{1}{Z} e^{\frac{pE_1\cos\theta}{k_B T_1}} = \frac{1}{Z} e^{\frac{pE_2\cos\theta}{k_B T_2}}, \quad (8)$$

de forma que a partir de la igualdad de los exponentes se obtiene que $T \propto E$, es decir,

$$\Delta T_{ad} \propto \Delta E, \quad (9)$$

por lo que la variación de temperatura esperable será lineal con la variación del campo eléctrico, algo que se podrá comprobar en las medidas directas del EEC mostradas en la sección (4) de este trabajo.

El proceso adiabático es también el segundo que va a participar en el principio de funcionamiento de un refrigerador electrocalórico. Además, la ecuación (6) constituye el segundo cálculo numérico que se realiza a la hora de determinar el efecto electrocalórico de forma indirecta, en este caso a partir de medidas tanto de calor específico C_E como de polarización P . Sin embargo, este tipo de cálculos indirectos pueden ser poco fiables, ya que las medidas experimentales de polarización $P(E)$ son muy susceptibles de artefactos o de histéresis y además en el caso de los ferroeléctricos relaxores, de los que hablaré más adelante en la sección (3), este tipo de cálculos no reproduce del todo bien su comportamiento [4]. Este es precisamente uno de los motivos por los que el tomar medidas de forma directa se hace necesario. A lo largo del trabajo las medidas directas mostradas van consistir en intentar ver este cambio de temperatura en condiciones cuasi-adiabáticas ΔT_{ad} , pero de forma directa.

2.2. Refrigeración electrocalórica

Ahora, a partir de los procesos isoelectrico y adiabático describiré cuál sería el principio de funcionamiento de un refrigerador electrocalórico. Su esquema aparece en la figura (1) comparado con el ciclo termodinámico típico de los refrigeradores por compresión de vapores.

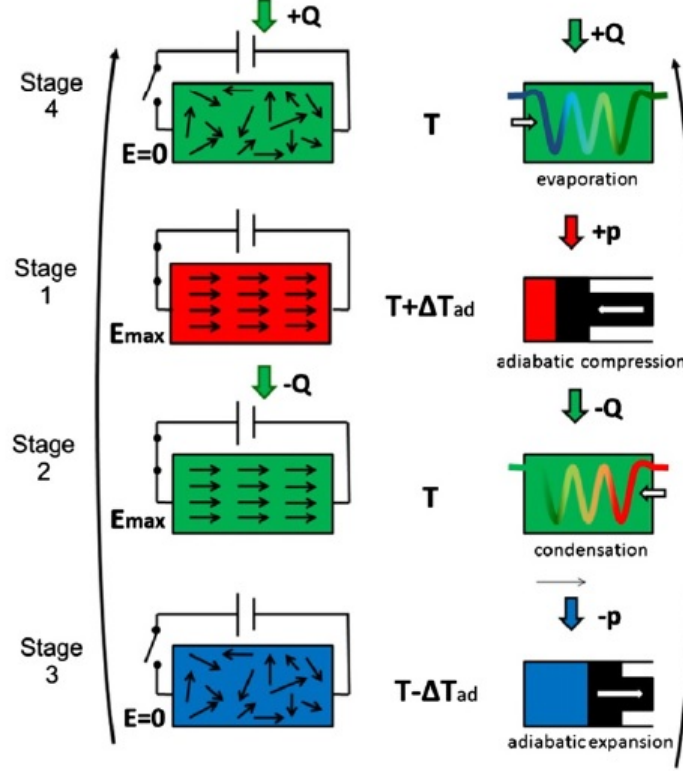


Figura 1: Principio de funcionamiento de la refrigeración electrocalórica a partir de un ciclo termodinámico formado por dos procesos isoelectricos (4 y 2) y dos adiabáticos (1 y 3). También se muestra, a modo de comparación, el esquema típico del funcionamiento de la refrigeración por compresión de vapores químicos [5].

Los cuatro estadios que aparecen en la figura (1) de este ciclo, análogos a un ciclo de Carnot para un gas, son los siguientes:

1. El ciclo comienza con un proceso de *polarización adiabática* donde se aplica el campo eléctrico y el material se calienta a $T + \Delta T_{ad}$, de forma análoga a la compresión adiabática de un gas.
2. Después se realiza una *transferencia entálpica isoelectrica* a campo constante, proceso en el que el sistema vuelve a la temperatura inicial, de forma que a temperatura T se tenga una polarización P .
3. A continuación viene el segundo proceso adiabático, en el que mediante una *despolarización adiabática* el material se enfría a $T - \Delta T_{ad}$ al retirar el campo eléctrico, emulando un proceso de expansión adiabática para un gas.
4. Para cerrar el ciclo, se realiza otra *transferencia entálpica isoelectrica*, esta vez a campo nulo, con lo que se vuelve al estado inicial.

En este ciclo se consigue una extracción neta de calor Q , que se corresponde con el área encerrada por él en el plano (T, S)

$$Q = \int T(S) dS. \quad (10)$$

Este área aparece esquematizada en la figura (2), junto con las cantidades ΔS_P y ΔT_{ad} indicadas, de forma que se puede ver cómo el potencial refrigerante de un material va a depender de cuánto valen estas cantidades.

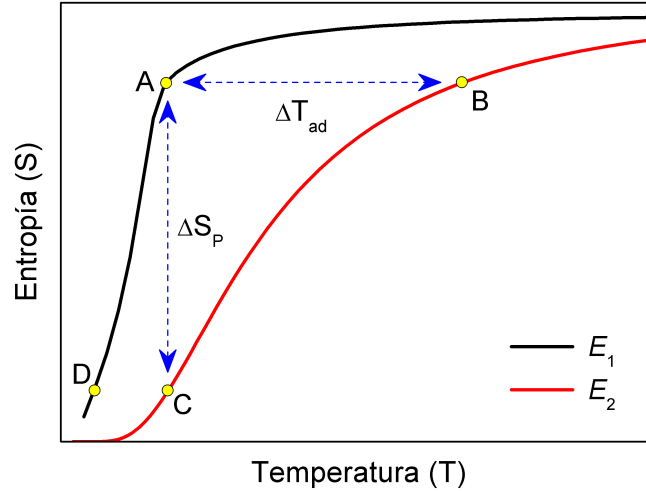


Figura 2: Representación en el plano (T, S) del ciclo termodinámico en el que se basa el principio de funcionamiento de la refrigeración electrocalórica, donde aparecen curvas para dos campos eléctricos con $E_1 < E_2$. Los procesos se corresponden de la siguiente forma: 1 es $A \Rightarrow B$, 2 es $B \Rightarrow C$, 3 es $C \Rightarrow D$ y 4 es $D \Rightarrow A$. También aparecen representadas las cantidades ΔS_P y ΔT_{ad} .

Así, en un buen refrigerante se va a querer que las cantidades ΔS_P y ΔT_{ad} sean las mayores posibles en el rango de temperaturas en el que se quiere trabajar, ya que de esa forma aumenta el área encerrada por el ciclo en el plano (T, S) y por tanto el calor extraído Q por ciclo será mayor.

Es importante notar que E_1 va a ser cero, ya que el ciclo va a comenzar en ausencia de campo, de esa forma, es necesario que cerca de la temperatura de trabajo el material refrigerante se ordene a su estado ferroeléctrico, para así tener la caída de entropía que aparece en la figura (2) para E_1 . Además, a mayor campo aplicado mayor potencial de refrigeración se va a tener. Partiendo de esto, a continuación discutiré qué características debe tener un material refrigerante para poder ser efectivo.

2.3. Materiales refrigerantes

Los materiales que van a presentar efecto electrocalórico son los ferroeléctricos y, por lo explicado anteriormente, es necesario que la temperatura de orden al estado ferroeléctrico no esté muy lejos de la temperatura a la que se quiere trabajar. Esto se debe a que, por un lado, si la temperatura a la que se está es muy inferior respecto a la de orden, el material se habrá ordenado completamente y la variación de entropía debida a la acción de un campo será muy pequeña. Por otro lado, para el caso de estar a una temperatura muy por encima de la de orden

(fase paraeléctrica) la entropía estará dominada por la temperatura y de nuevo apenas habrá variación de entropía por la acción de un campo eléctrico. En ambos casos, al apenas variar la entropía, el área encerrada por un ciclo en el plano (T, S) será muy pequeña, y por tanto el calor extraído prácticamente cero.

Además de gráficamente, esto también se puede ver a partir de la ecuación (6), ya que utilizando un modelo de Curie-Weiss en el que $P \sim \frac{1}{T-T_c}$ donde T_c es la temperatura de orden, entonces $\frac{\partial P}{\partial T} \sim \frac{1}{(T-T_c)^2}$, y de este modo la variación de temperatura para un proceso adiabático escala con

$$\Delta T_{ad} \sim \frac{T}{(T - T_c)^2}. \quad (11)$$

Con esta dependencia se ve por tanto que el efecto electrocalórico de un material va a tener un máximo en su temperatura de orden paraeléctrico-ferroeléctrico T_c y va a caer conforme la temperatura aumente o disminuya. Así, para el caso de este trabajo en el que se pretende avanzar en la refrigeración electrocalórica a temperatura ambiente, va a ser necesario que los materiales candidatos tengan temperaturas de orden a un estado ferroeléctrico próximas a unos 300 K.

Por otro lado, el efecto electrocalórico también aumenta con la diferencia de campo eléctrico aplicada, lo que hace necesario que el material sea capaz de aguantar diferencias de potencial muy grandes, es decir, debe tener una gran rigidez dieléctrica y poder soportar campos eléctricos grandes sin volverse conductor. Además el material deberá ser muy aislante, de forma que bajo un campo eléctrico la corriente de fuga sea muy pequeña, para así evitar calentamientos por efecto Joule. También se deberá buscar un material cuyas propiedades no se modifiquen tras repetir muchos ciclos de carga y descarga, es decir, que sea resistente a la fatiga.

Como resumen, en la siguiente lista muestro las características deseables en un material ferroeléctrico para que este pueda ser un buen candidato para refrigerante electrocalórico a temperatura ambiente:

- Orden cerca de temperatura ambiente.
- Gran rigidez dieléctrica.
- Baja conductividad.
- Gran polarización espontánea.
- Resistencia a la fatiga.

Como había avanzado en la introducción, en este trabajo se han estudiado como posibles candidatos una familia de compuestos conocidos como fases Aurivillius. Este tipo de fases típicamente presentan grandes polarizaciones ($\sim 30 - 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) con altas temperaturas de orden ($T_c > 600 \text{ K}$), algo que habrá que bajar. Además presentan baja conductividad gracias a su estructura en forma de capas de óxido y una gran resistencia a la fatiga [6], lo que hace que estos compuestos sean buenos candidatos tanto para refrigeración electrocalórica como para otras aplicaciones.

3. Fases Aurivillius $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Esta sección será la dedicada a hablar sobre las fases Aurivillius estudiadas en este trabajo como potenciales candidatos a refrigerantes electrocalóricos. Comenzaré primero introduciendo

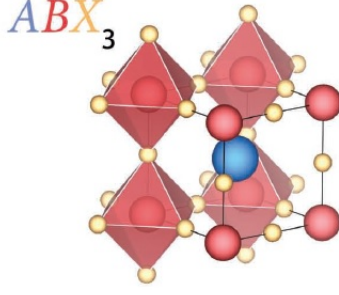


Figura 3: Estructura de perovskita simple [7].

Estos compuestos pueden sufrir diversos tipos de transiciones estructurales, entre ellas algunas de una fase no polar (paraeléctrica) a una fase polar (ferroeléctrica). El compuesto más conocido para el que esto sucede es el BaTiO_3 , sin embargo, este caso es bastante excepcional ya que en la realidad son muy pocos los compuestos de perovskita simple que presentan transición ferroeléctrica.

Las perovskitas simples son la base de diferentes tipos de estructuras laminares, capaces de presentar ferroelectricidad de forma mucho más frecuente que las perovskitas simples al contar con nuevos mecanismos para su origen [6], como es el caso de las fases Aurivillius estudiadas en este trabajo. Este tipo de fases, como se ha comentado en la sección (2), presentan buenas características para ser utilizadas como refrigerantes a temperatura ambiente, a excepción de que tienen una temperaturas de orden demasiado altas ($T_c > 600$ K), algo que se puede corregir mediante sustituciones químicas selectivas como se verá más adelante en esta sección.

Las fases Aurivillius consisten en una estructura laminar formada por capas de perovskita simple separadas por capas de óxido de bismuto. Su fórmula general es $\text{Bi}_2\text{O}_2[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, de esta forma, su estructura va a consistir en una alternancia de n capas de perovskita simple $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ y una de óxido de bismuto $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ a lo largo del eje c del cristal. La figura (4) muestra el caso particular de una fase Aurivillius con $n = 2$.

Para este trabajo, partiendo de la fase Aurivillius $\text{Bi}_2\text{O}_2[\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$, donde $n = 3$, he estudiado la familia de perovskitas $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, donde se sustituye parcialmente el Bi por La. Esto produce un desorden en la subred de Bi que se traduce en una disminución de la temperatura de transición ferroeléctrica T_c [8]. En particular, en la figura (5), tomada de la referencia anterior, se muestran medidas de la permitividad dieléctrica ϵ para varios compuestos de la familia $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ en función de la temperatura. Se puede ver que en el caso de no haber impurezas ($x = 0$) la temperatura de orden es de unos 1000 K, mientras que conforme se añade lantano esta temperatura se reduce, siendo para $x = 1$ de unos 425 K y llegando para $x = 1.25$ a 210 K aproximadamente. Por tanto va a ser el intervalo de

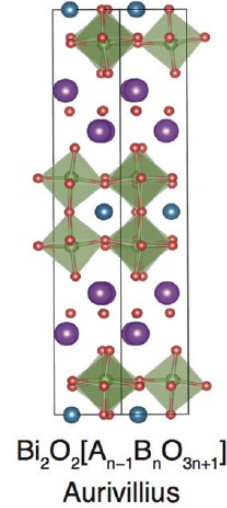


Figura 4: Estructura de una fase Aurivillius para el caso particular $n = 2$. Código de colores: Bi, morado, A, azul, B, verde y O, rojo [6].

concentración de lantano que va desde $x = 1$ a $x = 1.25$ en el que va a estar centrada esta sección del trabajo, ya que es cuando ocurre la transición cerca de temperatura ambiente.

Otro hecho importante es que el añadir impurezas de lantano no es solo relevante en la temperatura de orden, sino también en el tipo de transición, como también ejemplifica la figura (5). En el caso de no tener impurezas la transición es muy abrupta y de primer orden, dando un máximo muy pronunciado en la permitividad dieléctrica, sin embargo, conforme aumenta la cantidad de impurezas la transición se ensancha, dando un máximo en la permitividad más suave y una transición de segundo orden, haciendo aparecer un comportamiento relaxor.

Los ferroeléctricos relaxores se caracterizan por presentar transiciones difusas debidas al alto desorden de sus átomos, lo que provoca que sus dominios ferroeléctricos se reduzcan hasta tamaños del orden de los nanómetros. Este hecho es muy relevante para la refrigeración electrocalórica ya que, por un lado, una transición de fase difusa permitiría que el efecto electrocalórico de estos compuestos se extendiese en un amplio rango de temperaturas, lo que sería positivo. Sin embargo, por otro lado, el hecho de que la transición sea más difusa implica que el efecto electrocalórico neto se puede reducir significativamente, lo que da una contrapartida negativa.

De este modo teniendo todo lo anterior en cuenta, los objetivos específicos en esta parte del trabajo fueron:

- Realizar la síntesis por reacción de estado sólido de varios compuestos de la familia $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ para contenidos de La entre $x = 1$ y $x = 1.25$.
- Llevar a cabo una caracterización estructural de las fases sintetizadas utilizando difracción de rayos X (XRD) y el programa Fullprof.
- Determinar las transiciones ferroeléctricas que aparecen en esta familia de compuestos según x por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En lo que sigue desarrollaré cada uno de estos tres puntos. Además, también comentaré resultados obtenidos para la familia de compuestos $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZTO), que sirvieron de muestras de control a la hora de tomar las medidas directas del EEC en la sección (4).

3.1. Síntesis por estado sólido

Comenzaré primero por el proceso de síntesis de los compuestos, llevada a cabo por reacción de estado sólido. Estas reacciones se producen por la difusión de los átomos presentes en los reactivos iniciales hasta formar la fase final. Los compuestos sintetizados fueron de la familia $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con seis concentraciones de lantano, $x = 1.00, 1.05, 1.10, 1.15, 1.20$ y 1.25 , cuyas

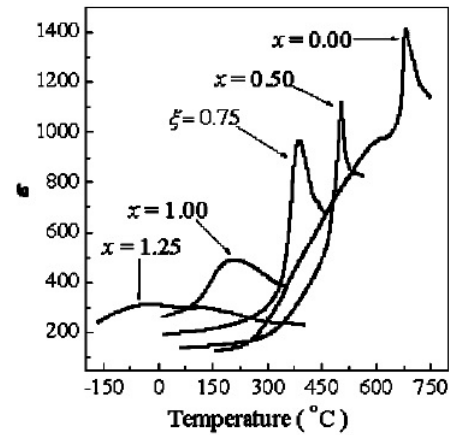
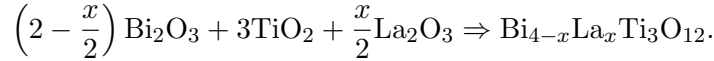


Figura 5: Datos de la referencia [8] donde se muestran medidas de permitividad dieléctrica ϵ en función de la temperatura para varios compuestos de la familia $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

temperaturas de orden del estado paraeléctrico al estado ferroeléctrico se encuentran en torno a temperatura ambiente. Los reactivos son los siguientes tres óxidos: Bi_2O_3 , TiO_2 y La_2O_3 . A continuación muestro la reacción ajustada en función de x :



Para calcular las masas necesarias de cada reactivo utilicé las masas equivalentes, que para este caso se corresponden con las expresiones:

$$\text{mg La}_2\text{O}_3 = \frac{162.9 \text{ mg}}{\text{mmol La}} \cdot x \text{ mmol La}.$$

$$\text{mg Bi}_2\text{O}_3 = \frac{239 \text{ mg}}{\text{mmol Bi}} \cdot (4 - x) \text{ mmol Bi}, \quad \text{mg TiO}_2 = \frac{79.9 \text{ mg}}{\text{mmol Ti}} \cdot 3 \text{ mmol Ti}.$$

Sustituyendo x para las diferentes concentraciones seleccionadas anteriormente, se obtiene que las masas de producto $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ estarán en torno a 1 g. En este caso, se multiplicaron todas las masas por dos para los reactivos respecto a las obtenidas con las expresiones anteriores, de forma que se sintetizaron aproximadamente 2 g para cada una de las seis muestras. A continuación recojo en la tabla (1) las masas de reactivos calculadas y pesadas * para las muestras sintetizadas.

x	Bi_2O_3 (mg)	Bi_2O_3^* (mg)	La_2O_3 (mg)	La_2O_3^* (mg)	TiO_2 (mg)	TiO_2^* (mg)
1	1397.9	1398.0	325.8	325.6	479.2	478.8
1.05	1374.6	1374.7	342.1	342.0	479.2	479.0
1.1	1351.3	1351.4	358.4	358.1	479.2	479.4
1.15	1328.0	1328.1	374.7	374.6	479.2	479.5
1.2	1304.7	1304.8	391.0	390.8	479.2	479.4
1.25	1281.4	1281.5	407.3	407.2	479.2	479.4

Tabla 1: Masas calculadas y pesadas * para los óxidos reactivos y para cada x , de forma que la masa total esté en torno a 2 g.

Una vez hechas las pesadas de cada óxido llevé a cabo el proceso de mezcla y molienda, para después calentar a 780 °C durante 2 horas con rampas de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. De este modo se lleva a cabo el proceso de reacción de estado sólido, en el que los átomos de los reactivos mediante un proceso de difusión se reorganizan hasta formar núcleos de la fase Aurivillius.



Una vez acabada esta etapa, hice una remolienda y un prensado de los polvos resultantes en forma de pastillas de 8 mm de diámetro. El prensado lo realicé con una prensa hidráulica uniaxial, sometiendo al polvo a una fuerza de unas 3 toneladas durante 2 minutos. En la figura (6) aparece una fotografía de dos de estas pastillas.

Figura 6: Fotografía de dos pastillas de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Para terminar, llevé a cabo un nuevo proceso de calentado de las pastillas a 1050 °C durante 2 horas y con la misma rampa de calentamiento y enfriamiento que antes. Este proceso de sinterización permite la formación de pastillas densas. Durante el mismo, la reacción de estado sólido continúa y se produce un crecimiento de los núcleos de fase Aurivillius hasta formar un compuesto policristalino con un tamaño de grano típico de varias micras.

3.2. Caracterización estructural

Una vez sintetizadas las seis pastillas para las diferentes x , el siguiente paso fue realizar su caracterización estructural mediante difracción de rayos X, la técnica más habitual para el estudio de muestras policristalinas. Esto sirve, por un lado, para saber si la muestra formada es monofásica y la reacción ha finalizado correctamente, sin que se hayan quedado reactivos sin reaccionar ni se hayan formado varias fases cristalinas distintas o haya impurezas. Por otro lado, mediante un proceso de *profile matching* con el programa Fullprof, se puede identificar el grupo espacial del cristal de la muestra, algo fundamental en el caso de la ferroelectricidad, pues esta propiedad está muy ligada a la estructura. También es posible obtener información sobre los parámetros de red (a , b , c , α , β , γ).

La mayoría de fases Aurivillius, incluida la estudiada en este trabajo, a alta temperatura cristalizan en el grupo espacial tetragonal de alta simetría $I4/mmm$ ($a = b \neq c$), que es no polar y da lugar a la fase paraeléctrica. Por otra parte, a baja temperatura se suele producir una transición a una estructura polar ortorrómbica ($a \neq b \neq c$) de menor simetría, que da lugar a la fase ferroeléctrica y en la que los parámetros de red a y b permanecen próximos [6]. En la figura (7) aparecen las estructuras del $\text{Bi}_2\text{O}_2[\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$, compuesto a partir del cual se han hecho las muestras de este trabajo. Su grupo espacial de alta temperatura es el grupo tetragonal $I4/mmm$, mientras que el de baja temperatura es el grupo ortorrómbico $B2cb$.

Este tipo de transiciones son muy comunes en perovskitas, tanto laminares como simples, y son debidas a rotaciones de los octaedros BO_6 ($\text{B}=\text{Ti}^{4+}$ en este caso). Estas rotaciones son producidas por el hecho de que los cationes en la posición cristalográfica A (Bi^{3+} en estas fases) son demasiado pequeños como para mantener una coordinación 12 ideal con los oxígenos, lo que produce tensiones estructurales que aumentan al bajar la temperatura. Estas tensiones se relajan mediante giros cooperativos de los octaedros BO_6 que conllevan una disminución efectiva del índice de coordinación del átomo A, que se suele quedar en una coordinación 9+3, donde 3 oxígenos se alejan a distancias superiores a 3 Å. Cabe destacar que este tipo de distorsiones no son capaces de dar ferroelectricidad en el caso de perovskitas simples, pues si bien la transición estructural se produce, la configuración de baja temperatura no es ferroeléctrica. Para el caso de perovskitas laminares, como las fases Aurivillius, este tipo de distorsiones sí pueden dar lugar a estructuras polares ferroeléctricas, algo que discutiré más adelante.

En el caso de este trabajo, las muestras obtenidas son de este mismo compuesto excepto por

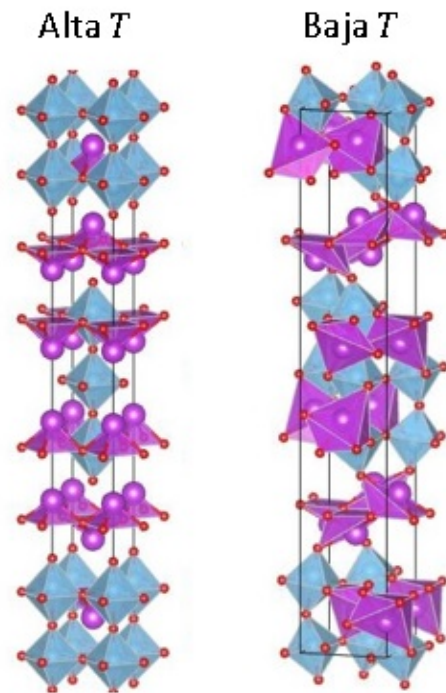


Figura 7: Estructuras tetragonal $I4/mmm$ (izquierda) y ortorrómbica $B2cb$ (derecha) para el $\text{Bi}_2\text{O}_2[\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$. Código de colores: Bi, morado, Ti, azul y O, rojo [9].

el hecho de que algunos átomos de bismuto son sustituidos por lantano, sin embargo, es esperable que la estructura de estas muestras sea alguna de las dos anteriores. De ese modo a partir de medidas de difracción de rayos X a temperatura ambiente hice un *profile matching* utilizando el programa Fullprof para ver cuál de estas dos estructuras aparecía según x para las muestras de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y ver si la estructura era la del estado paraeléctrico o ferroeléctrico.

Las medidas se llevaron a cabo en el servicio de difracción de rayos X de la Universidad de Zaragoza. En la imagen de la izquierda de la figura (8) aparece el esquema de un difractómetro de rayos X con el que se llevan a cabo este tipo de medidas.

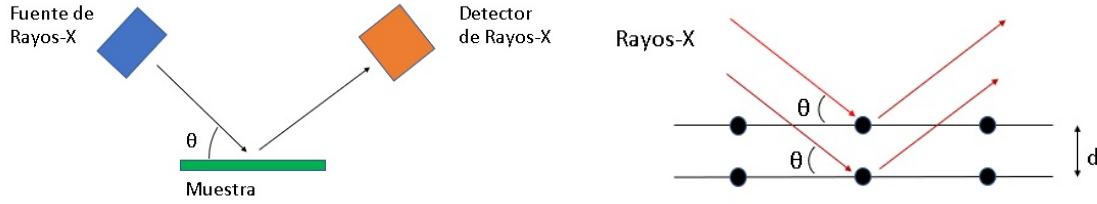


Figura 8: Representación esquemática de un difractómetro de rayos X con geometría de Bragg-Brentano (izquierda), donde aparecen la fuente y el detector de los rayos X, así como la muestra. También aparecen el ángulo de incidencia θ y el esquema de difracción de rayos X en una muestra siguiendo la ley de Bragg (derecha), en la que los átomos se sitúan en planos cristalográficos separados por una distancia d .

La fuente de rayos X en este caso fue un blanco de Cu, que al ser bombardeado por un haz de electrones acelerados procedentes de un filamento de W incandescente es ionizado, de forma que al relajarse emita sus líneas de emisión características. Usando un monocromador de grafito se seleccionan las líneas $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) y $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1.544 \text{ \AA}$), con una relación de intensidad próxima a 2:1. La difracción de los rayos X ocurre por dispersión elástica, debida a la interacción de los fotones con las nubes electrónicas de los átomos. De esta forma las medidas de difracción van a aportar información sobre cómo los átomos se distribuyen en el cristal. En la imagen derecha de la figura (8) se muestra de forma esquemática el proceso de difracción.

En el detector se obtendrán máximos cuando se produzcan interferencias constructivas de los rayos X difractados, caso en el que se debe cumplir la condición de Bragg

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (12)$$

donde d es la distancia entre los planos de difracción, θ es el ángulo de incidencia, λ es la longitud de onda de los rayos X y n es el orden de la interferencia. De este modo los máximos de difracción se verán cuando una familia de planos cristalográficos pueda cumplir la condición anterior, lo que permite conocer la estructura interna del cristal.

Las medidas se hicieron sobre muestras en polvo para cada uno de los compuestos sintetizados de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, obteniendo para cada una de ellas un difractograma en el que se recoge en un histograma la intensidad de rayos X difractada en función del ángulo 2θ . Con este tipo de medidas, utilizando el programa Fullprof, es posible obtener información cristalográfica de las muestras estudiadas. En particular, en este caso llevé a cabo un proceso de *profile matching* de forma que fuese posible identificar si el grupo espacial era el $I4/mmm$ o el $B2cb$ y también refinar los parámetros de celda a , b y c para ver cómo variaban en función de x .

El método de *profile matching* consiste en minimizar la función diferencia cuadrática pesada

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{cal}})^2}{\sum_i I_i^{\text{exp}}}} \cdot 100, \quad (13)$$

donde I^{exp} es la intensidad obtenida en el experimento, I^{cal} es la intensidad calculada teóricamente a partir de un modelo y el índice i recorre los puntos $2\theta_i$ del histograma. La expresión para calcular I^{cal} es la siguiente

$$I_i^{\text{cal}} = \sum_{\phi} S_j \sum_{\vec{q}} I_{\phi, \vec{q}} \Omega(\theta_i - \theta_{\phi, \vec{q}}) + BK_i, \quad (14)$$

en la que ϕ son las diferentes fases cristalinas que puede haber en la muestra, \vec{q} recorre los nodos de la red recíproca dados por sus índices de Miller (h k l), es decir, los planos de difracción de la red real, $\Omega(\theta_i - \theta_{\phi, \vec{q}})$ es el perfil de forma estructural, $I_{\phi, \vec{q}}$ es la intensidad de la reflexión y BK_i es el fondo del difractograma.

A la hora del refinamiento, se debe proponer un modelo para I^{cal} . En el caso de ser éste el modelo correcto para ajustar I^{exp} , entonces R_{WP} seguirá una distribución χ^2_{ν} , donde ν es el número de grados de libertad, de forma que el R_{WP} esperado será

$$R_{EXP} = \sqrt{(N - P)} \cdot 100, \quad (15)$$

donde N es el número de puntos, P es el número de variables a refinar y $\nu = N - P$. De este modo, a la hora de realizar el refinamiento se ajustarán los parámetros del modelo teórico propuesto de forma que

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \right]^2 \quad (16)$$

se acerque al valor uno. Valores típicos de ajustes en difracción en polvo razonables son 2-6. Notar que si el modelo para I^{cal} es el correcto entonces χ^2 se acercará a uno, pero que χ^2 se acerque a uno no quiere decir que I^{cal} sea el adecuado. Sin embargo, si el cociente de la expresión (16) es cercano a uno y además el modelo refinado consigue explicar todos los máximos de difracción observados, entonces se puede considerar como el correcto.

De este modo el objetivo fue, una vez medidos los difractogramas, intentar refinar con el programa Fullprof un modelo tetragonal $I4/mmm$ y otro ortorrómbico $B2cb$ para cada muestra e intentar ver cual de los dos era el correcto. La información inicial para el modelo propuesto se recoge en un fichero .pcr, donde aparecen parámetros del equipo experimental, el grupo espacial o los valores iniciales de los parámetros de celda. En este caso los ángulos α, β, γ están fijos a 90° y c se inicializa en torno a 32.9 \AA para ambos modelos, sin embargo, los parámetros a y b se escalan por un factor $\sqrt{2}$ según sea el caso tetragonal u ortorrómbico, tal y como se puede ver en la figura (9). Su inicialización

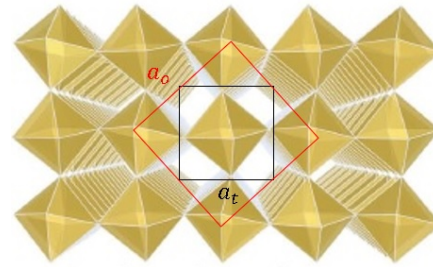


Figura 9: Imagen modificada de [7] en la que se muestra la comparativa entre las celdas tetragonal (negra) con $a_t = b_t$, válida en el caso de no haber rotaciones de los octaedros y ortorrómbica (roja) $a_o \approx b_o$, para el caso de haber rotaciones de los octaedros, que es lo que muestra la imagen de forma explícita.

correcta es muy importante, pues se trata de un proceso de refinamiento por mínimos cuadrados y es necesario partir de valores cercanos a los reales. Los parámetros de celda ortorrómbicos se relacionan con los tetragonales de la forma $a_o \approx b_o \approx \sqrt{2}a_t$, donde a_t es el parámetro de celda tetragonal ($a_t = b_t$). La inicialización para $a_o \approx b_o$ es de en torno a 5.40 Å, con su correspondiente reescalado para el caso tetragonal. Además, el fichero .pcr también contiene los puntos del fondo del difractograma (BK_i), que seleccioné manualmente.

De este modo hice los dos refinamientos para las seis muestras probando tanto el grupo espacial tetragonal $I4/mmm$ como el ortorrómbico $B2cb$. En las figuras (10) y (11) hago la comparativa a modo de ejemplo para la muestra de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con $x = 1$, de forma que se pueda concluir qué tipo de estructura aparece.

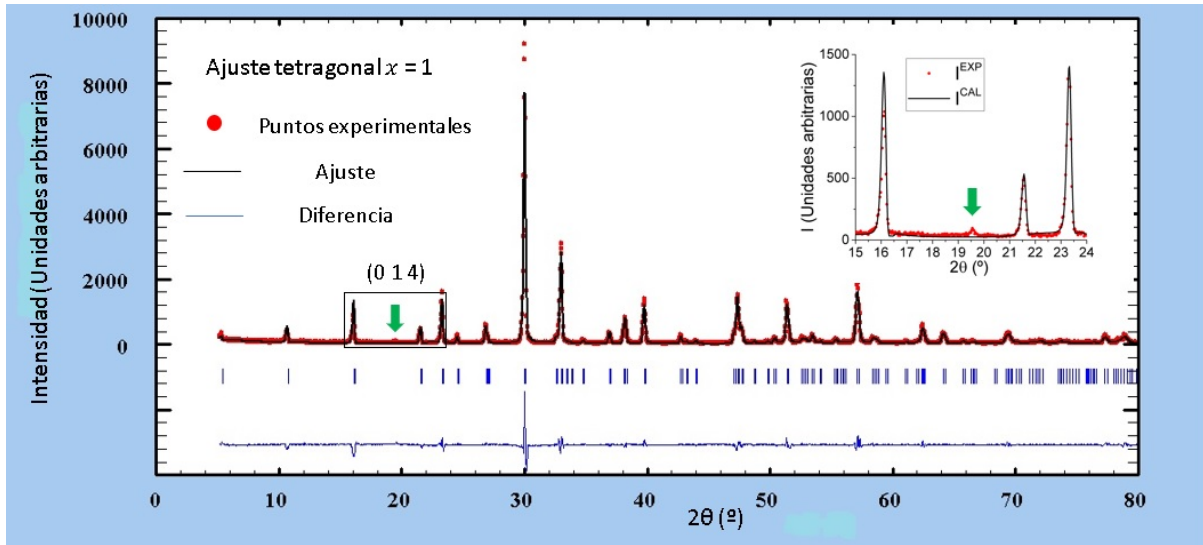


Figura 10: Refinamiento obtenido con el programa Fullprof para la muestra de $\text{Bi}_3\text{LaTi}_3\text{O}_{12}$ para el caso tetragonal. La flecha verde indica el pico de difracción dado por los índices de Miller (0 1 4), que este modelo no es capaz de explicar.

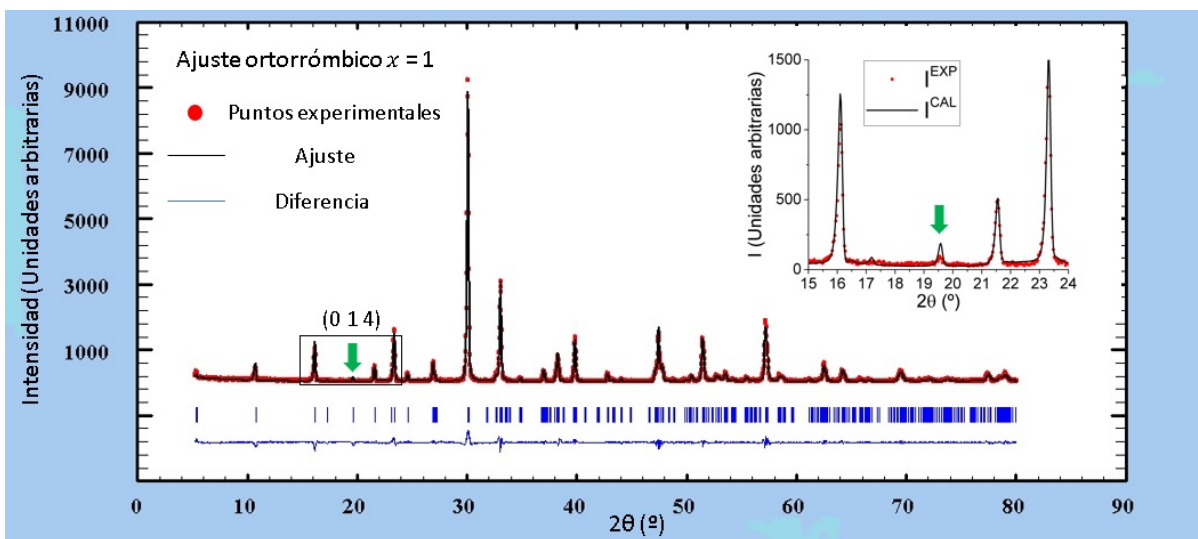


Figura 11: Refinamiento obtenido con el programa Fullprof para la muestra de $\text{Bi}_3\text{LaTi}_3\text{O}_{12}$ para el caso ortorrómbico. La flecha verde indica el pico de difracción dado por los índices de Miller (0 1 4), que sí que es recogido por este modelo.

Se puede ver cómo tanto el modelo ortorrómbico como tetragonal ajustan de forma razonable el difractograma para el caso con $x = 1$, siendo los valores de χ^2 3.6 y 4.3 respectivamente. Sin embargo, llama la atención el hecho de que solo el modelo ortorrómbico puede explicar todos los máximos de difracción, en particular el destacado con la flecha de color verde, cuyos índices de Miller son (0 1 4). Esto permite concluir que la estructura para esta muestra debe ser al menos en parte la ortorrómbica $B2cb$, siendo lo más probable que también haya regiones del cristal con la estructura tetragonal $I4/mmm$, dado que el modelo ortorrómbico presenta una intensidad calculada mayor a la observada experimentalmente. Para los demás casos de x mayores sucedía algo similar al aparecer siempre picos de difracción no explicables por una celda tetragonal, incluido el destacado con la flecha verde de las figuras (10) y (11), que solo se puede explicar si el cristal posee algunas regiones con estructura ortorrómbica. El hecho de que todos los compuestos sean en parte ortorrómbicos a temperatura ambiente pese a que, por ejemplo, en el caso $x = 1.25$ la temperatura de orden en la referencia [8] sea de 210 K, podría explicarse debido al comportamiento relaxor de las muestras. En concreto, al ser las transiciones cada vez más difusas y anchas en temperaturas al aumentar x , como mostraba la figura (5), es posible que a temperatura ambiente ya hayan comenzado la transiciones.

Por otro lado, todos los difractogramas mostraban que la reacción se había llevado a cabo de forma correcta al estar los picos de difracción bien definidos.

Para acabar, en la figura (12) recojo los parámetros de celda a , b y c obtenidos en los refinamientos ortorrómbicos en función de la concentración x junto con sus barras de error.

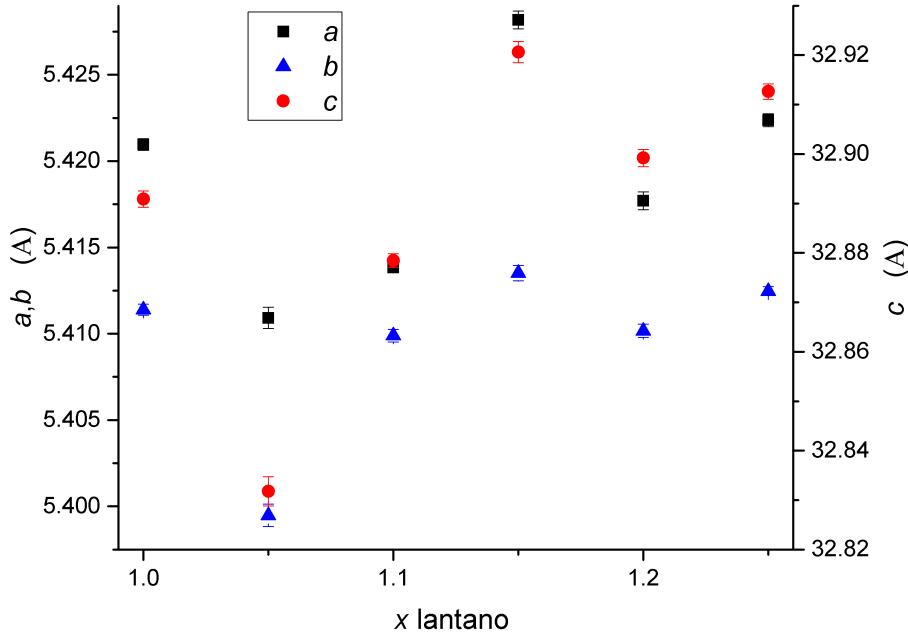


Figura 12: Parámetros de celda a , b y c obtenidos en los refinamientos de los modelos ortorrómbicos para las muestras $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ en función de x .

Se puede ver cómo tanto a como b son muy similares y que, además, los parámetros de celda apenas cambian al sustituir el bismuto por el lantano, debido a que el radio iónico del Bi^{3+} es muy similar al del La^{3+} . En particular, los radios iónicos tabulados para para el Bi^{3+} y el La^{3+}

en una coordinación 8 son 1.17 Å y 1.16 Å respectivamente [10]. También se puede comprobar que los errores tras el refinamiento para todos los parámetros son muy pequeños, indicando que los ajustes han sido buenos.

3.3. Determinación transiciones ferroeléctricas

Esta parte de la sección estará dedicada a las transiciones ferroeléctricas de las fases Aurivillius $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Más concretamente, comenzaré hablando acerca de los mecanismos que hacen posible la aparición de ferroelectricidad en este tipo de fases, para después mostrar medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizadas en las muestras para determinar sus transiciones.

La ferroelectricidad se caracteriza por la aparición de una polarización espontánea P y por la presencia de histéresis bajo la aplicación de un campo eléctrico. Esta propiedad está muy ligada a la estructura cristalina, que viene dada por la configuración de los átomos que minimiza la energía libre $F = U - TS$. De este modo a baja temperatura aparecerá la estructura que minimice la energía U , mientras que a alta temperatura aparecerá la que maximice la entropía S , mayor cuanto más *blandas* sean las ramas de fonones. Esto provoca que a altas temperaturas las estructuras sean de más alta simetría, mientras que las de baja temperatura son de menor simetría. Dentro de las transiciones estructurales, aquellas que sean de una estructura no polar a otra polar podrán ir acompañadas de una fase ferroeléctrica.

Entre los materiales ferroeléctricos, las perovskitas simples ABO_3 son los más conocidos, aunque solo unos pocos de estos compuestos presentan estado ferroeléctrico. Esto ocurre porque en estas fases solo los mecanismos propios pueden dar lugar a la ferroelectricidad. Dentro de estos mecanismos destacan el debido al desplazamiento de los cationes B de los centros de los octaedros de oxígenos y también el debido a pares libres de electrones $6s^2$. El primero de ellos es el responsable de la ferroelectricidad en compuestos como el BaTiO_3 o el PbTiO_3 , mientras que el segundo es característico del Bi^{3+} y aparece en compuestos como el BiFeO_3 .

Las perovskitas simples también pueden sufrir otras transiciones estructurales, destacando aquellas debidas a rotaciones de los octaedros por el pequeño tamaño de los cationes A, que no pueden mantener una coordinación 12 con los oxígenos de forma estable. Utilizando la notación de Glazer, la rotación de los octaedros se puede escribir como $a^i b^j c^k$, donde a , b y c describen la magnitud del giro a lo largo de los ejes x , y , z respectivamente y por otro lado i , j , k pueden ser (+), (-) o (0), según el giro a lo largo de ese eje sea en fase, antifase o no haya. Uno de los giros más comunes que aparece en perovskitas simples es el $a^- a^- c^+$, ejemplificado en la figura (13). Se puede ver que la simetría se preserva a lo largo del eje z , sin embargo, en el plano xy esto no ocurre, de forma que el catión A deja de encontrarse en un entorno centrosimétrico, provocando un desplazamiento de este catión en la dirección (110) [6]. En el caso de una perovskita simple este mecanismo no puede dar lugar a ferroelectricidad, pues al ser las rotaciones en antifase y todos los cationes A iguales se formarán dos subredes perfectamente compensadas y el cristal no será ferroeléctrico.

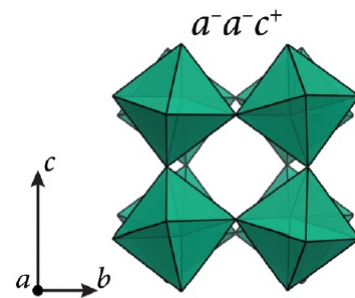


Figura 13: Esquema de giro para una rotación $a^- a^- c^+$ [11].

Este hecho puede ser bien distinto en el caso de perovskitas laminares. El ejemplo más sencillo sería el de una perovskita doble a capas a lo largo del eje z $(\text{A}/\text{A}')\text{BO}_3$, en el que ahora al ser los cationes A y A' diferentes la compensación de las subredes ya no será completa y el compuesto sí será ferroeléctrico. Situaciones similares ocurren para muchas perovskitas de tipo laminar.

En estos casos la aparición de ferroelectricidad viene inducida por rotaciones de los octaedros, lo que hace que a este tipo de transiciones se las llame impropias [12]. En el caso de las fases laminares Aurivillius, la estructura tetragonal de alta temperatura $I4/mmm$ también sufre distorsiones de este tipo, que suelen incluir (i) inclinaciones de los octaedros en torno al eje a , (ii) rotaciones de los octaedros BO_6 a lo largo del eje c y (iii) desplazamientos de los cationes a lo largo de la dirección (110) [6], dando lugar a la transición ferroeléctrica. Además, en estos compuestos también es posible que los pares de electrones libres $6s^2$ del Bi^{3+} contribuyan a la ferroelectricidad.

Para determinar las transiciones ferroeléctricas de los compuestos $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica consiste en la aplicación de una misma rampa de calentamiento tanto a la muestra a estudiar como a una referencia, de forma que se mide cuál es la diferencia de potencia necesaria para mantener sus temperaturas iguales. Así, en el caso de ocurrir una transición de fase a una cierta temperatura, en la medida se observará un exceso de potencia requerida por la muestra para que la rampa de calentamiento siga constante, de forma que se puede determinar la temperatura de la transición. En la figura (14) aparecen medidas de DSC para muestras de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con $x = 1.00$, 1.05 , y 1.15 , junto con medidas de otras dos muestras de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZTO) con $x = 0.12$, compuestos ferroeléctricos de perovskita simple que se midieron también de forma directa en este trabajo en la sección (4) y sirvieron como muestras de control.

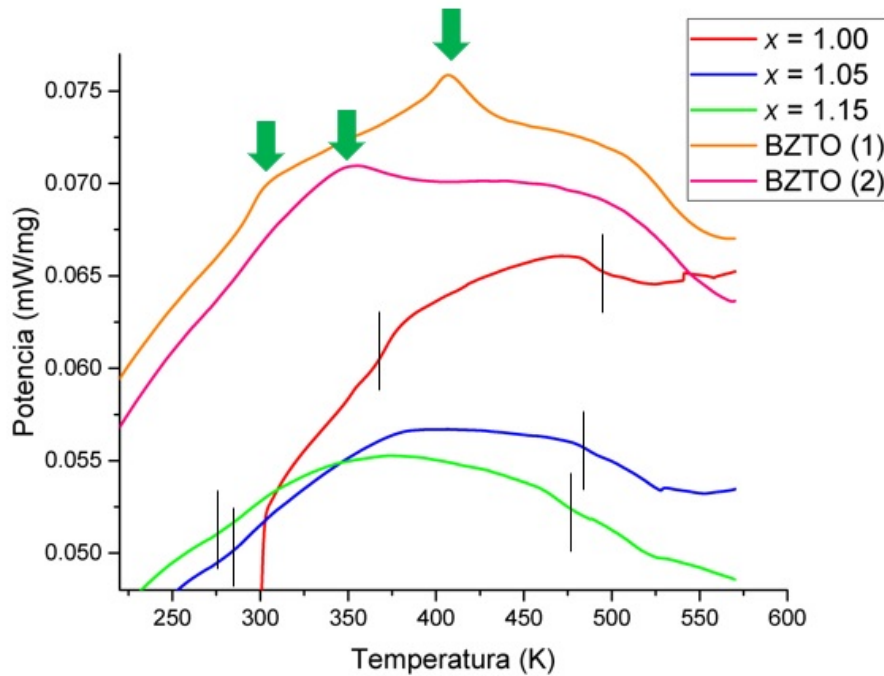


Figura 14: Medidas de DSC tomadas sobre muestras de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y dos muestras de BZTO. Con las flechas verdes aparecen destacados los máximos para cada muestra de BZTO, indicando las temperaturas de sus transiciones ferroeléctricas. Para los compuestos $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ aparece delimitada la zona donde se encuentra la anomalía que indica la transición.

Se puede apreciar cómo para las muestras de Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂ conforme aumenta x se reduce la temperatura de transición T_c , aunque resulta algo complicado de determinar de forma precisa debido al fondo de las medidas y lo difusas que son las transiciones. Además también se ve que la transición se ensancha debido al comportamiento relaxor a mayor x . Este resultado es además coherente con el hecho de que las medidas de XRD a temperatura ambiente (~ 300 K) para estos compuestos hayan dado como resultado que las estructuras eran parcialmente ortorrómbicas (ferroeléctricas), ya que con estas medidas se puede ver que las transiciones comienzan por encima de temperatura ambiente y se extienden por más de 100 K. En las muestras de BZTO las transiciones de ven de forma mucho más evidente. Sin embargo, también se aprecia que pese a que en principio ambas muestras deberían ser iguales ($x = 0.12$) los resultados son diferentes. En particular, para la muestra BZTO(1) aparecen dos máximos, lo que sugiere que en esta muestra pueden estar conviviendo varias fases, unas ricas en Zr, con menores temperaturas de transición, y otras pobres en Zr, con mayores temperaturas de transición, mientras que la muestra BZTO(2) sí parece ser monofásica.

3.4. Muestras BaZr_xTi_{1-x}O₃

Para terminar con esta sección, discutiré lo ocurrido con las dos muestras de perovskita simple BaZr_xTi_{1-x}O₃ (BZTO) con $x = 0.12$ cuyas medidas de DSC aparecían en la figura (14), atendiendo a su diferente proceso de síntesis y los resultados obtenidos por XRD. Para estos compuestos los reactivos son: BaCO₃, ZrO₂ y TiO₂ y la reacción ajustada es:



La muestra BZTO(1) siguió el mismo método de síntesis que las muestras medidas en la referencia [4] y consta de dos pasos. En el primero se mezclan, muelen y calientan los reactivos a 1200 °C durante 2 horas con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/min. Posteriormente, se remuelen, prensan y sinterizan a 1325 °C durante 4 horas con mismas rampas de calentamiento y enfriamiento. Para la muestra muestra BZTO (2) la receta es mezclar, moler y calentar los reactivos a 1100 °C durante 12 horas, para después remoler, prensar y sinterizar a 1380 °C durante 36 horas. En la tabla (2) aparecen las masa calculadas y pesadas * de los reactivos.

Muestra	BaCO ₃ (mg)	BaCO ₃ * (mg)	ZrO ₂ (mg)	ZrO ₂ * (mg)	TiO ₂ (mg)	TiO ₂ * (mg)
BZTO(1)	1973.5	1973.4	147.9	147.6	702.9	703.0
BZTO(2)	3946.8	3946.7	295.7	295.6	1405.7	1405.4

Tabla 2: Masas calculadas y pesadas * de los óxidos reactivos para las muestras BZTO(1) y BZTO(2), de unos 3 g y 6 g respectivamente.

El propio proceso de síntesis ya sugiere que en la muestra BZTO(2) la reacción ha podido progresar mucho más, al haberse utilizado tiempos de síntesis más largos y temperaturas más altas. Para estudiar mejor las diferencias entre las dos muestras se realizaron medidas de XRD, que se enseñan en la figura (15).

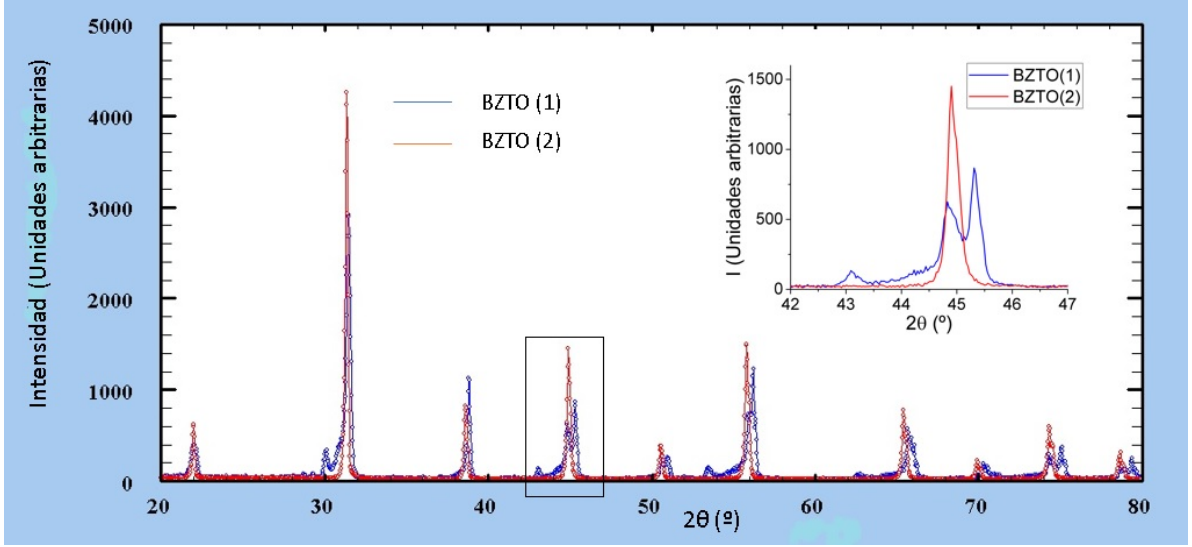


Figura 15: Medidas de XRD para las muestras BZTO(1) y BZTO(2). Se puede comprobar en la zona ampliada cómo para el caso de la muestra BZTO(1) aparecen máximos correspondientes a varias fases mientras que para el BZTO(2) solo aparecen los máximos de una fase cristalina.

En el difractograma se puede comprobar el hecho de que en la muestra BZTO(1) hay varias fases, ya que los máximos de difracción aparecen repetidos, mientras que la muestra BZTO(2) presenta los máximos de solo una fase, situados entre los anteriores. Además, la intensidad y distribución de los picos coincide con la esperada para una fase BaTiO_3 . En particular, solo cambia el valor de los parámetros reticulares, que son mayores a mayor cantidad de Zr sustituyendo al Ti. Esta diferencia se explica por el hecho de que el catión Zr^{4+} es mayor que el Ti^{4+} , al tener tamaños de 0.720 \AA y 0.602 \AA respectivamente[10]. De esta forma, en las muestras con mayor contenido de Zr, los picos se desplazan a ángulos 2θ más pequeños. Por tanto, se puede concluir que la muestra BZTO(2) es monofásica con $x = 0.12$, mientras que en la muestra BZTO(1) hay varias fases con diferente concentración de Zr, algunas con $x < 0.12$ y otras con $x > 0.12$, lo que explica las medidas de DSC mostradas en la figura (14) y el difractograma de la figura (15).

4. Medidas directas EEC

En esta sección hablaré sobre el segundo de los objetivos de este trabajo, que fue el avanzar en un equipo experimental capaz de medir el efecto electrocalórico (EEC) de forma directa cerca de temperatura ambiente en condiciones cuasi-adiabáticas. Las medidas directas consisten en medir en función del tiempo el cambio de temperatura que sufre un material electrocalórico cuando se varía el campo eléctrico externo, que en la práctica va a ser aplicar o retirar una diferencia de potencial. Este proceso va a ser cuasi-adiabático, de forma que se esperará ver que al aplicar una diferencia de potencial la temperatura de la muestra aumente y viceversa, que al reducir la diferencia de potencial la temperatura de la muestra disminuya, tal y como se deducía en la sección (2) dedicada al efecto electrocalórico.

El montaje experimental va a estar inspirado en el propuesto en la referencia [4], que describiré con mayor detalle más adelante, junto al proceso de preparación de las muestras y el equipo para llevar a cabo una medida. También comentaré la parte software que fue necesaria tanto para automatizar las medidas como para tratar los datos.

Por otro lado, antes de comenzar con las medidas directas en los Aurivillius de la sección (3), fue necesario comprobar si en efecto el equipo experimental era capaz de medir el efecto electrocalórico en una muestra de referencia. Las muestras de referencia fueron las de la familia de ferroeléctricos $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZTO), que también fueron estudiadas en la sección (3) de este trabajo. Las medidas directas de su EEC aparecen en la referencia [4]. Al igual que en los Aurivillius, el hecho de añadir impurezas de Zr aumenta el desorden, reduciendo la temperatura de transición al estado ferroeléctrico y volviendo los compuestos relaxores [4].

Para acabar, una vez comprobado que el equipo experimental funciona bien de acuerdo a las medidas obtenidas para las muestras de referencia, mostraré las medidas realizadas sobre algunas de las muestras de la familia $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ para ver cuál es el potencial refrigerante de esta familia de compuestos.

De este modo los puntos importantes y los objetivos específicos de esta parte del trabajo fueron:

- Avanzar en el desarrollo del equipo experimental a nivel de hardware y software para la medida del EEC de forma directa.
- Comprobar utilizando como referencia las muestras de la familia $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ que las medidas del equipo se corresponden con el efecto electrocalórico.
- Realizar las medidas directas sobre la familia $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ de fase Aurivillius.

Además de desarrollar estos tres puntos también realizaré una descripción del equipo experimental y comentaré los problemas más importantes que fueron surgiendo, en especial trataré el papel que juega el efecto Joule en la refrigeración electrocalórica.

4.1. Equipo experimental

La figura (16) muestra el esquema del equipo experimental utilizado para las medidas directas junto a sus componentes más importantes.

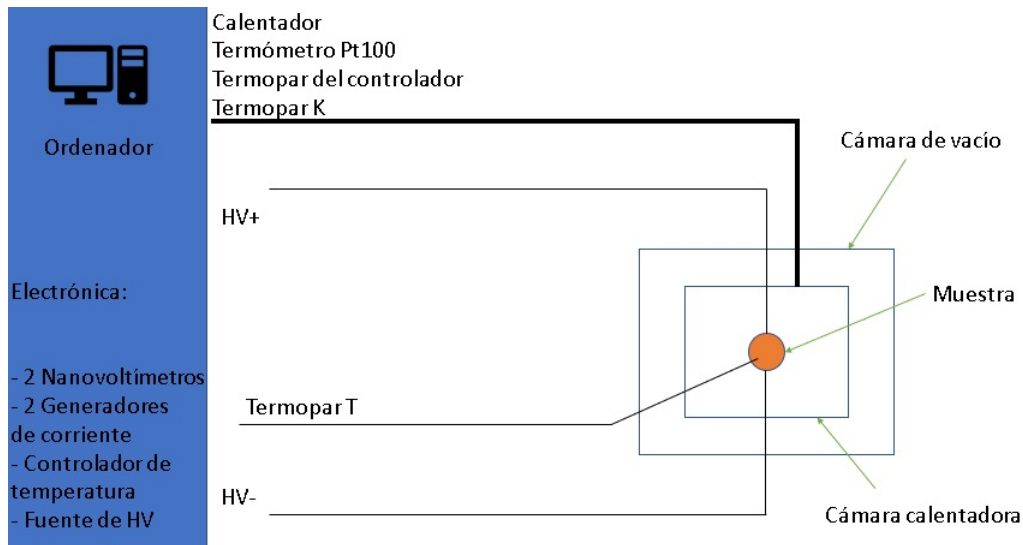


Figura 16: Esquema del equipo para la toma de medidas directas en función de la temperatura. En el dibujo se muestran las dos cámaras (calentadora y vacío), las conexiones del alto voltaje (HV), el termopar tipo T, las conexiones del conector principal (termopar del controlador de temperatura, calentador, sensor Pt100 y termopar tipo K), la electrónica y el ordenador.

Este montaje fue realizado a partir de un antiguo calorímetro de la empresa *SINKU-RIKO* y sus elementos más importantes son (i) una cámara de vacío externa, (ii) una cámara calentadora interna para regular la temperatura, en cuyo interior se va a encontrar la muestra, (iii) un sensor Pt100 y (iv) tres termopares (referencia, tipo K y tipo T), utilizados para medir y controlar la temperatura de la cámara interna y también medir la variación de temperatura en la muestra. La electrónica consta de un ordenador, un controlador de temperatura (*Oxford Instruments, MercuryTC*), dos nanovoltímetros (*Keithley, 2182A*), dos generadores de corriente (*Keithley, 6221*) y una fuente de alto voltaje (HV) hecha por el servicio de instrumentación electrónica de la Universidad de Zaragoza.

De este modo la muestra se encuentra en el interior de una cámara calentadora que a su vez está dentro de una cámara de vacío. El vacío, necesario para aislar térmicamente consiguiendo condiciones cuasi-adiabáticas y también evitar descargas al aplicar el alto voltaje, se consigue utilizando un bomba seca y una turbo molecular, que permiten alcanzar unos 10^{-6} mBar. La cámara interna funciona como un calentador, que junto al controlador de temperatura y su termopar de referencia permite controlar y estabilizar la temperatura de la cámara desde 4.2 K hasta unos 370 K. Para este trabajo y debido a las características de las muestras, las medidas se han llevado a cabo solo para temperaturas superiores a temperatura ambiente. La temperatura de la cámara se mide con un sensor Pt100 por el método de cuatro puntas, utilizando uno de los nanovoltímetros junto con uno de los generadores de corriente.

Para aplicar el alto voltaje en la muestra se utiliza una fuente de HV capaz de generar hasta 2 kV y un cable coaxial capaz de soportar esos voltajes. La fuente de HV se puede controlar por voltaje utilizando el otro generador de corriente y una resistencia. Para medir la variación de temperatura en la muestra se utilizó primero un termopar tipo K (cromel/alumel) y más adelante se cambió a un termopar tipo T (cobre/constantán). Ambos son estándares que funcionan bien por encima de temperatura ambiente.

El esquema de un termopar se muestra en la figura (17). Su principio de funcionamiento consiste en una unión de dos metales diferentes, con distinto coeficiente de Seebeck ($Q_1 \neq Q_2$), de forma que si hay diferencia de temperatura ΔT entre el punto frío (referencia) y el caliente, aparece una fuerza electromotriz con una diferencia de potencial asociada que se puede medir: $V = (Q_1 - Q_2)\Delta T$. Para los termopares tipo K y tipo T utilizados los voltajes son de $\sim 40 \mu\text{V/K}$. Para ello se utilizó el nanovoltímetro restante del montaje experimental.

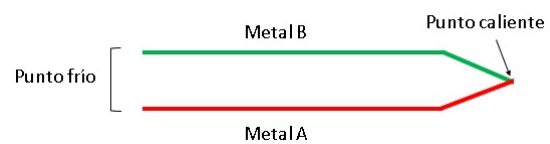


Figura 17: Esquema de un termopar donde se muestran también los puntos frío y caliente.

El hecho de haber utilizado dos termopares diferentes y cambiar entre ellos se debió a que cada uno funcionaba en distintas condiciones. El termopar tipo K tenía el punto caliente en la muestra mientras que el frío estaba en la cámara interna, por lo que la referencia era muy estable. Sin embargo, las conexiones iban en el conector principal atravesando varias soldaduras intermedias antes de llegar al nanovoltímetro, lo que puede causar artefactos. Por otro lado el termopar tipo T va de forma más directa al nanovoltímetro, pero con la referencia a la temperatura ambiente del laboratorio, menos estable. A lo largo del trabajo habrá medidas utilizando uno u otro según el caso.

Así, el proceso de medida directa del efecto eleetrocalórico consiste en, una vez estabilizada la temperatura, aplicar una diferencia de potencial y medir con el termopar seleccionado cómo varía la temperatura en la muestra respecto a la referencia de ese termopar. Este proceso de medida está automatizado con un programa escrito en LabVIEW por el Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza, que permite hacer barridos en temperatura.

En la figura (18) aparecen tres fotografías del montaje donde están señaladas las partes mencionadas a lo largo de los párrafos anteriores.

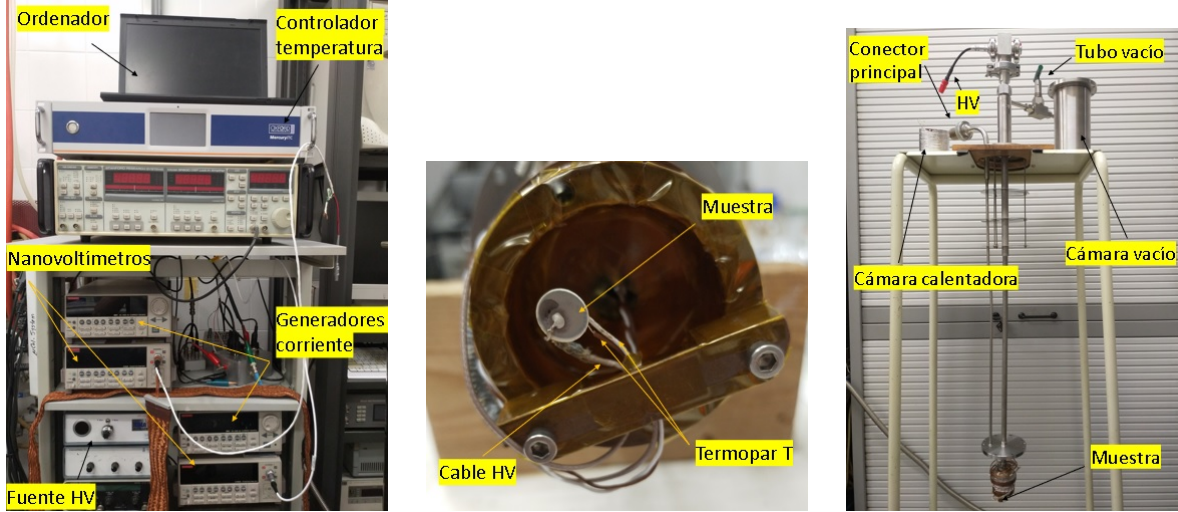


Figura 18: Fotografías tomadas en el laboratorio donde aparecen destacados los diferentes elementos del calorímetro (centro y derecha) y la electrónica (izquierda).

Por otra parte, a la hora de preparar una muestra se recubren sus dos caras con unos pocos nanómetros de oro por pulverización catódica (*Sputtering*), de forma que la muestra se comporte como un condensador. También es necesario realizar los contactos eléctricos del alto voltaje, así como pegar el punto caliente del termopar sobre la muestra. Para los contactos eléctricos se utiliza una *epoxy* conductora de plata (*Silver Epoxy H2OE*) de dos componentes, que es necesario mezclar en una proporción 1:1 y dejar secar durante una hora a unos 150 °C. Para pegar los termopares se usa un pegamento aislante eléctrico y buen conductor térmico de alúmina, de también dos componentes que hay que mezclar con proporción 1:1 y dejar secar, en este caso a unos 100 °C durante una hora.

Una vez acabado el proceso anterior se puede cerrar el calorímetro, colocando primero la cámara interna calentadora y después la externa de vacío. Para sellar la junta de la cámara de vacío se utiliza indio (In) y se atornilla de forma que quede bien cerrado y se puedan alcanzar los 10^{-6} mBar necesarios tanto para aislar térmicamente y conseguir condiciones cuasi-adiabáticas como para evitar descargas en el interior.

4.2. Medidas en $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

Continuaré ahora con las medidas realizadas sobre las muestras de la familia de ferroeléctricos $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ de la referencia [4] que sirvieron como muestras control. La preparación y la medida de estas muestras supuso la mayor parte del trabajo, ya que era necesario hacer primero gran cantidad de pruebas con estas muestras para asegurarse de que el equipo funcionaba adecuadamente. Para estos compuestos medí muestras de composición $x = 0.12$ y $x = 0.15$.

En la figura (19) muestro un ejemplo representativo de medidas directas del efecto electrocalórico a temperatura ambiente sobre una muestra de $\text{BaZr}_{0.12}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_3$ ($x = 0.12$).

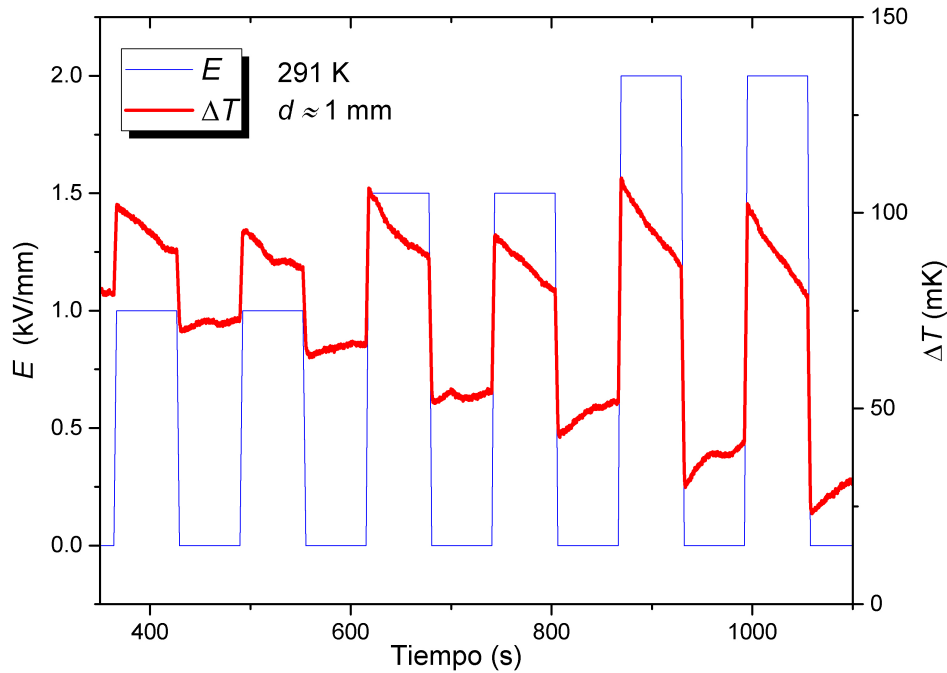


Figura 19: Ejemplo representativo de medida directa del EEC a 291 K para una muestra de $\text{BaZr}_{0.12}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_3$ de espesor $d \approx 1$ mm utilizando el termopar tipo K. En los ejes se muestran el campo eléctrico y la diferencia de temperatura de la muestra con respecto a la referencia, en este caso en la cámara interna.

En la gráfica de la medida directa del EEC aparecen en función del tiempo, representados en dos ejes, el campo eléctrico E y la diferencia de temperatura de la muestra ΔT con respecto a la referencia, en este caso en la cámara interna a 291 K al usar el termopar tipo K.

Este salto de temperatura ΔT_{EC} se puede considerar en condiciones cuasi-adiabáticas al ser casi instantáneo y, tal y como se deducía en la sección (2) dedicada al EEC, se comprueba que ante un incremento del campo eléctrico la muestra se calienta respecto a la cámara interna, mientras que ante una reducción del campo eléctrico la muestra se enfría. También se comprueba que de forma aproximada $\Delta T_{EC} \propto \Delta E$, en particular, para 1 kV/mm los saltos son de aproximadamente 25 mK mientras que para 2 kV/mm son de unos 50 mK. Por otra parte, se puede ver un cierto fondo que indica que a la hora de tomar las medidas el sistema no estaba completamente en equilibrio térmico.

Hay que notar que en este caso aparece el campo eléctrico E y no el potencial V , que es lo que se modificaba en la práctica. Ambos se pueden relacionar de forma aproximada como $E \approx \frac{V}{d}$, donde d es el espesor de la muestra. Utilizar el valor del campo eléctrico es lo que hace posible comparar resultados para muestras de un mismo compuesto sin importar el espesor, de forma que en todas las gráficas que voy a mostrar se utilizará E y no V .

En la referencia [4] para este mismo compuesto utilizando un campo eléctrico de 2 kV/mm y misma temperatura, ΔT_{EC} es aproximadamente de 100 mK, un salto superior al caso de la figura (19). Esto puede deberse a no haber tenido en cuenta el efecto de la masa del *epoxy* de

plata o del pegamento de alúmina y también a posibles pequeñas variaciones de la composición.

A la hora de comparar, además de utilizar ΔT_{EC} cuando se aplica un campo eléctrico a una cierta T , también se puede identificar la temperatura de la transición ferroeléctrica, ya que el efecto electrocalórico presenta un máximo justo en T_c . De este modo, si se representan los saltos ΔT_{EC} en un cierto rango de temperaturas, se podrá identificar la transición. En la referencia [4] para los compuestos $\text{BaZr}_{0.12}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_3$ ($x = 0.12$) y $\text{BaZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3$ ($x = 0.20$), las temperaturas para las que se observa el máximo son unos 355 K y 315 K respectivamente. En este caso voy a mostrar resultados para la muestra BZTO(2) estudiada en la sección (3) con $x = 0.12$ y para otra muestra de composición intermedia $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($x = 0.15$), que debería tener el máximo en una temperatura intermedia a las anteriores. Concretamente, realizando una interpolación lineal su temperatura de transición será $T_c \approx 315\text{K} + \frac{(355\text{K}-315\text{K})}{(0.20-0.12)}(0.15 - 0.12) = 330\text{ K}$.

Para realizar este tipo de representaciones de ΔT_{EC} para muchas temperaturas, hice un programa escrito en Python, que a partir de datos como los mostrados en la figura (19) calcula los saltos de temperatura cada vez que se aplica o retira el alto voltaje. En concreto, realiza una interpolación lineal a partir de los puntos posteriores al salto de forma que se corrijan los efectos debidos a la falta de condiciones perfectamente adiabáticas, ya que como se puede ver en la figura (19) una vez producido el salto la temperatura comienza a volver a la de equilibrio. También probé usar interpolaciones exponenciales o calcular el salto sin interpolar, aunque el caso de interpolación lineal a una recta fue el que mejor funcionaba. El programa junto a los detalles del cálculo los he recogido en el Anexo.

En las figuras (20) y (21) muestro en función de T los valores de los saltos ΔT_{EC} para las muestras BZTO(2) y la de $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ calculados con el programa a partir de las medidas directas.

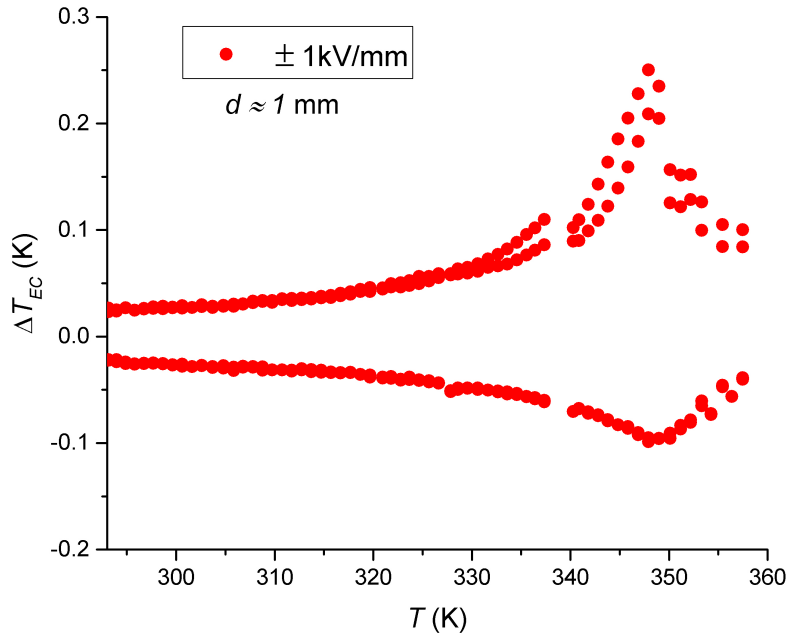


Figura 20: Barrido en temperaturas para la muestra BZTO(2) de espesor $d \approx 1\text{ mm}$ donde se representan los saltos ΔT_{EC} en función de T , calculados con el programa a partir de medidas directas aplicando y retirando campos de 1 kV/mm.

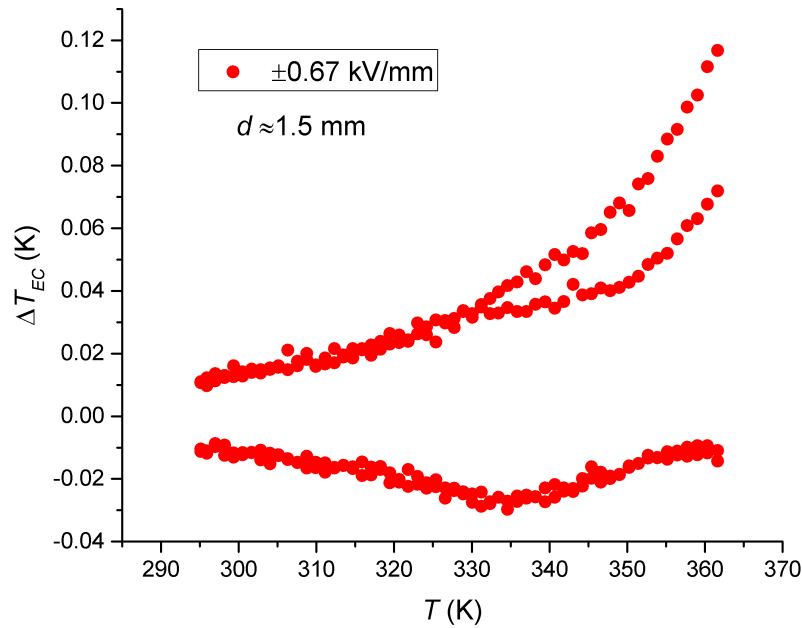


Figura 21: Barrido en temperaturas para la muestra de $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ con espesor $d \approx 1.5$ mm donde se representan los saltos ΔT_{EC} en función de T , calculados con el programa a partir de medidas directas aplicando y retirando campos de 0.67 kV/mm.

Se puede observar un máximo del efecto electrocalórico en aproximadamente 350 K para la figura (20) y en unos 334 K para la figura (21), algo coherente con las temperaturas de las transiciones ferroeléctricas esperadas para estos dos compuestos. Además para el caso de la muestra BZTO(2) esta temperatura de transición coincide con la obtenida por DSC, como se podía ver en la figura (14). Sin embargo, también se pueden ver anomalías a la hora de superar un cierto umbral de temperatura, de unos 335 K en la figura (20) y de unos 325 K para la figura (21). Esto se trata de un artefacto debido a que a partir de esas temperaturas las muestras dejan pasar una corriente de fuga suficientemente alta como para que el efecto Joule afecte a la medida. Este fenómeno será discutido con más detalle más adelante, ya que fue lo que más dificultades supuso a la hora de tomar las medidas directas, además de que también es un limitante en general para la refrigeración electrocalórica.

4.3. Medidas en $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Ahora mostraré las medidas realizadas sobre las muestras de fase Aurivillius $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sintetizadas en la sección (3) del trabajo. En concreto se tratará de medidas tomadas para la muestra con $x = 1.15$, que es el caso de concentración x intermedia. En la figura (22) aparecen medidas directas a 294 K para esta muestra.

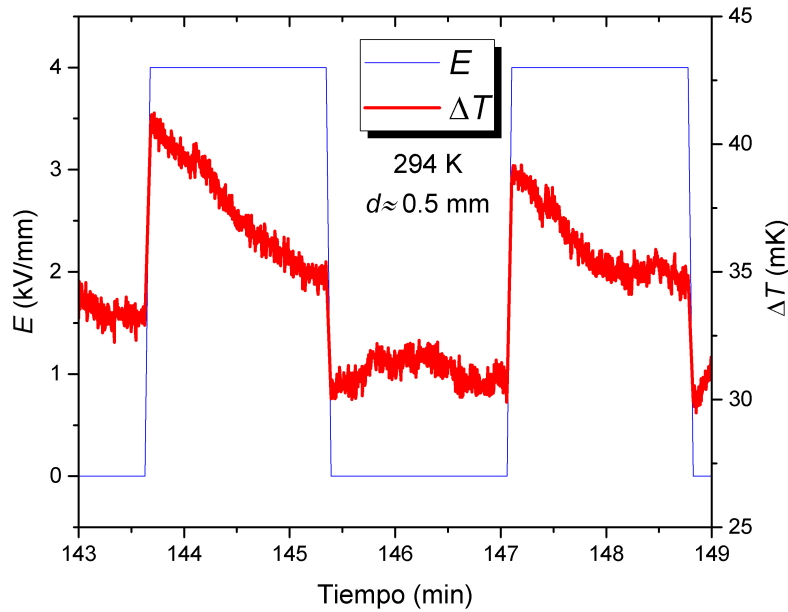


Figura 22: Ejemplo de medida directa del EEC a 294 K para una muestra de $\text{Bi}_{2.85}\text{La}_{1.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ de espesor $d \approx 0.5$ mm utilizando el termopar tipo K. En los ejes, se muestran el campo eléctrico y la diferencia de temperatura de la muestra con respecto a la referencia, en este caso en la cámara interna.

Se puede ver que, pese a ser el campo eléctrico el doble que el aplicado sobre las muestras de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, el efecto electrocalórico es mucho menor, llegando solo a unos 10 mK. Esto se puede deber al comportamiento relaxor que presenta el $\text{Bi}_{2.85}\text{La}_{1.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, que si bien es positivo a la hora de hacer que este material presente un EEC más uniforme en un amplio rango de temperaturas, el efecto es mucho menor, llegando en este caso a ser muy pequeño. Esto resulta coherente con lo obtenido para las medidas de DSC mostradas en la figura (14), donde las transiciones ferroeléctricas eran mucho más abruptas para las muestras de BZTO que para las de fase Aurivillius, mucho más difusas y extendidas en temperatura.

También se observa una asimetría respecto al salto ΔT_{EC} cuando se aplica o retira el campo eléctrico. Además, al igual que para el $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, en este caso también se observó efecto Joule, tan intenso que a la hora de representar ΔT_{EC} frente a T dominaba totalmente desde el principio y no ha sido posible obtener figuras como (20) o (21) para esta muestra. El hecho de que pese a ser una fase Aurivillius haya una corriente de fuga importante podría deberse al hecho de que algunos átomos de lantano están ocupando las posiciones del bismuto en las capas de óxido $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, lo que disminuye las propiedades aislantes del compuesto [8].

4.4. Efecto Joule

El calentamiento por efecto Joule ha sido la mayor dificultad a la hora de realizar las medidas directas. Todos los compuestos aislantes presentan una corriente de fuga, incluidos los materiales electrocalóricos, lo que provoca que al aplicar un campo eléctrico se vayan a calentar, disminuyendo su capacidad refrigerante y causando además artefactos como los vistos con anterioridad.

Esta corriente presenta una dependencia lineal con el campo eléctrico y exponencial con la temperatura [13], ganando más importancia a mayor T y E tal y como se podía ver en las figuras (20) y (21). En particular, en la figura (21) se aprecia que a partir de una cierta temperatura el salto ΔT_{EC} crece exponencialmente.

Para ver lo que provoca el efecto Joule de forma más clara, en la figura (23) muestro medidas directas realizadas sobre $\text{BaZr}_{0.12}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_3$ a temperatura ambiente cuando no hay artefacto debido al efecto Joule, mientras que en las figuras (24) y (25) aparecen medidas tomadas en una muestra de $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ cuando este efecto distorsiona las medidas.

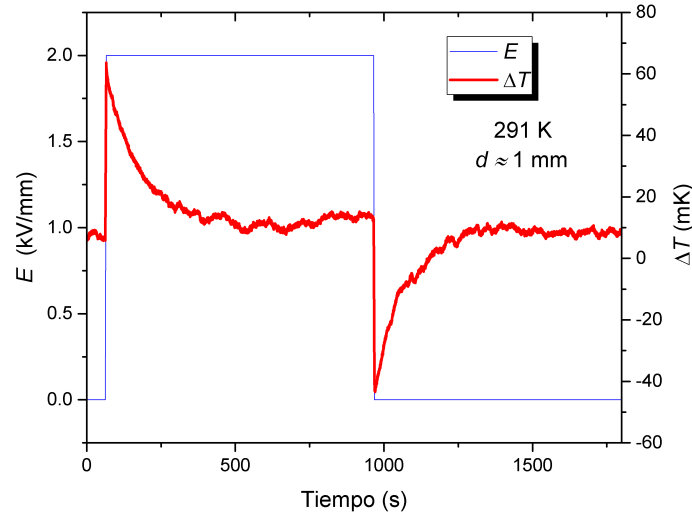


Figura 23: Medidas directas realizadas a 291 K sin el artefacto para una muestra de $\text{BaZr}_{0.12}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_3$, en las que se ve que el sistema vuelve al equilibrio pasado un tiempo.

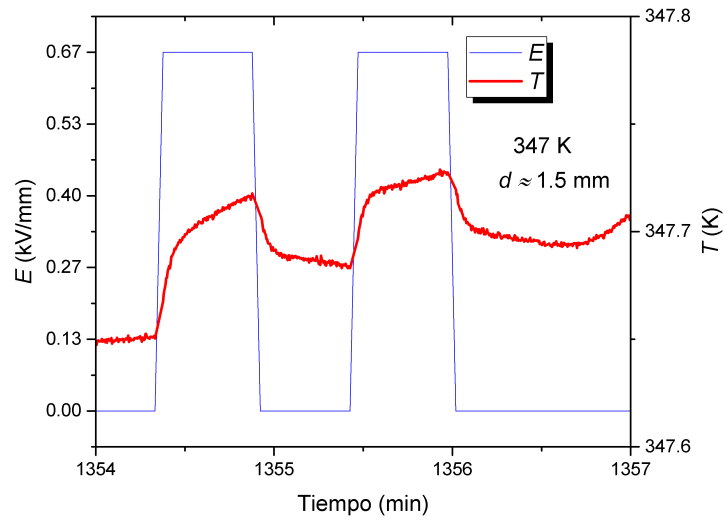


Figura 24: Medidas directas realizadas a 347 K donde se aprecia un leve artefacto debido al efecto Joule para una muestra de $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$. Se puede ver que una vez el campo es aplicado, la temperatura continúa aumentando en lugar de volver al equilibrio.

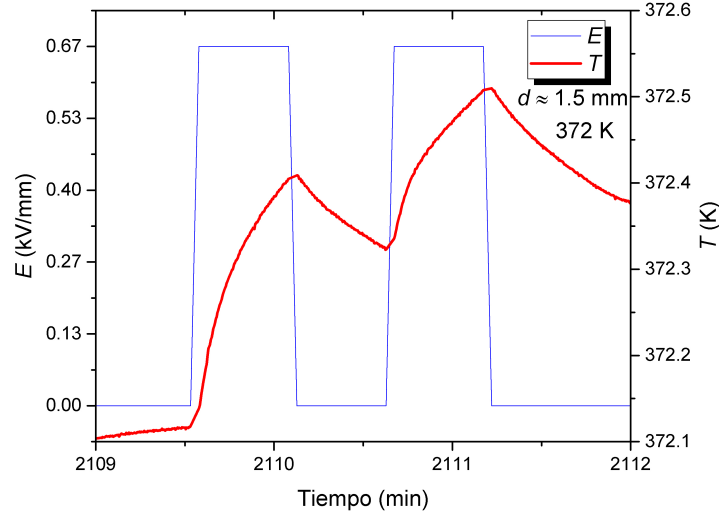


Figura 25: Medidas directas realizadas a 372 K para una muestra de $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ donde el artefacto debido al efecto Joule domina totalmente.

Cabe destacar que en las gráficas de las figuras (24) y (25) se utiliza el termopar tipo T y en el eje de la temperatura aparece directamente la temperatura de la muestra, sumada ya la referencia a temperatura ambiente, menos estable como se puede ver al haber una deriva notable. También se aprecia el calentamiento debido al efecto Joule, ya que a diferencia de la gráfica de la figura (23), en las de las de la figuras (24) y (25) una vez se ha producido el salto debido al efecto electrocalórico la temperatura no relaja, sino que continúa creciendo por la conducción de corriente a través de la muestra. De forma cualitativa, lo observado en estas figuras encaja con los datos mostrados en la figura (26) de la referencia [13], confirmando que los artefactos vistos a lo largo de las medidas realizadas en el trabajo se deben al calentamiento producido por efecto Joule.

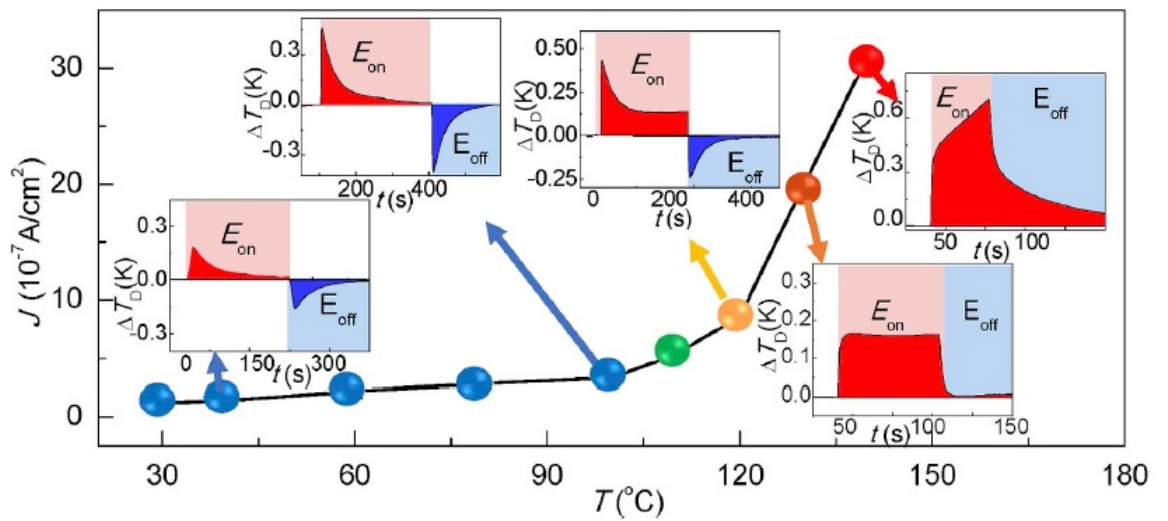


Figura 26: Medidas de la referencia [13] en las que se muestra la evolución de lo observado en una medida directa y la corriente que atraviesa las muestras al aumentar la temperatura. En este caso el material se trata de $0.5\text{BaZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3 - 0.5\text{Ba}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3$.

Como se puede ver, cuando el efecto Joule no ocurre o es muy débil el sistema vuelve a la temperatura de equilibrio por difusión térmica, tal y como se ve en la figura (23), sin embargo, conforme la corriente de fuga se hace más grande aparecen anomalías. Por un lado, si el efecto de calentamiento Joule no consigue superar al de difusión térmica, lo que se observaría es un proceso de relajación pero a una temperatura distinta a la del equilibrio. Por otro lado, si el efecto Joule domina entonces la muestra se sigue calentando, tal y como se observa en las figuras (24) y (25), volviéndose el calentamiento mucho más intenso conforme aumenta la temperatura.

5. Conclusiones

Para finalizar, resumiré y discutiré los resultados obtenidos para los dos objetivos planteados para este trabajo, relacionados con el estudio de nuevos materiales electrocalóricos y la caracterización de sus propiedades y capacidad refrigerante.

El primero de ellos fue el estudiar la familia de compuestos ferroeléctricos de fase Aurivillius $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, para los que hice su síntesis por reacción de estado sólido para $x = 1.00, 1.05, 1.10, 1.15, 1.20$ y 1.25 de forma que se redujese su temperatura de orden. También realicé su caracterización estructural por XRD y la determinación de sus transiciones ferroeléctricas por DSC. Los resultados obtenidos por XRD han mostrado que la estructura para todos ellos era parte ortorrómbica, propia del estado ferroeléctrico, y parte tetragonal a temperatura ambiente. Además, las medidas de DSC han sido coherentes con esto último, ya que para las muestras medidas el inicio de las transiciones ocurría por encima de temperatura ambiente y además se extendían en temperatura durante más de 100 K. Estos resultados son consistentes con el comportamiento de un ferroeléctrico relaxor. También han mostrado el hecho de que al aumentar x se reduce la temperatura de transición y se hace más difusa por el aumento del desorden.

El segundo objetivo fue el avanzar en un equipo capaz de tomar medidas directas del EEC en condiciones cuasi-adiabáticas. Para ello, además de preparar las muestras para su medida directa, realicé un programa para tratar los datos y visualizar el efecto electrocalórico en función de la temperatura. Los resultados sobre las muestras de control $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ han sido acordes con resultados publicados con anterioridad, mostrando que en efecto lo que se está midiendo es el efecto electrocalórico. Por otra parte, las medidas realizadas sobre las muestras de Aurivillius $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ concluyen que el efecto electrocalórico de estos compuestos es muy reducido debido a su comportamiento relaxor, siendo de tan solo de 10 mK por los 100 mK que se alcanzan con $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ para mismo campo eléctrico y misma temperatura. Esto ya se podía intuir de antemano con las medidas de DSC. También se ha visto de forma clara el papel que juega el calentamiento por efecto Joule en la refrigeración electrocalórica. Esto ha causado artefactos a lo largo de las medidas realizadas en este trabajo conforme aumentaba la temperatura y reducirlo debe ser una de las prioridades futuras.

A partir de aquí, en el futuro se deberán seguir buscando nuevos materiales con efectos electrocalóricos grandes a temperatura ambiente, teniendo en cuenta los efectos negativos que supone que los compuestos se vuelvan relaxores al añadir impurezas. Además, también es muy importante el minimizar las corrientes de fuga de estos materiales, pues el calentamiento por efecto Joule resulta muy negativo tanto para la caracterización de su EEC como para su capacidad refrigerante.

Bibliografía

- [1] Mojca Otoničar and Brahim Dkhil. Electrocalorics hit the top. *Nature Materials*, 19(1):9–11, 2020.
- [2] Tatiana Correia and Qi Zhang. Electrocaloric materials. *New Generation of Coolers*, 34, 2014.
- [3] Alexander S Mischenko, Qi Zhang, James Floyd Scott, Roger W Whatmore, and Neil D Mathur. Giant electrocaloric effect in thin-film pbzr_{0.95}ti_{0.05}o₃. *Science*, 311(5765):1270–1271, 2006.
- [4] Mehmet Sanlialp, Vladimir V Shvartsman, Romain Faye, Maksim O Karabasov, Christian Molin, Sylvia Gebhardt, Emmanuel Defay, and Doru C Lupascu. Quasi-adiabatic calorimeter for direct electrocaloric measurements. *Review of Scientific Instruments*, 89(3):034903, 2018.
- [5] Matjaz Valant. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. *Progress in Materials Science*, 57(6):980–1009, 2012.
- [6] Nicole A Benedek, James M Rondinelli, Hania Djani, Philippe Ghosez, and Philip Lightfoot. Understanding ferroelectricity in layered perovskites: new ideas and insights from theory and experiments. *Dalton Transactions*, 44(23):10543–10558, 2015.
- [7] James M Rondinelli and Craig J Fennie. Octahedral rotation-induced ferroelectricity in cation ordered perovskites. *Advanced Materials*, 24(15):1961–1968, 2012.
- [8] Xiao-Bing Chen, Rong Hui, Jun Zhu, Wang-Ping Lu, and Xiang-Yu Mao. Relaxor properties of lanthanum-doped bismuth layer-structured ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, 96(10):5697–5700, 2004.
- [9] Koichi Momma and Fujio Izumi. Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, 2011.
- [10] Robert D Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5):751–767, 1976.
- [11] Paolo Barone and Silvia Picozzi. Mechanisms and origin of multiferroicity. *Comptes Rendus Physique*, 16(2):143–152, 2015.
- [12] Nicole A Benedek and Craig J Fennie. Hybrid improper ferroelectricity: a mechanism for controllable polarization-magnetization coupling. *Physical Review Letters*, 106(10):107204, 2011.
- [13] Shijuan Lu, Jiahao Li, Mingqiang Cheng, Qichang Li, Feng Li, Zonglin Lv, Yongcheng Zhang, Chaojing Lu, and Shandong Li. Joule heating-a significant factor in electrocaloric effect. *Ceramics International*, 45(14):16992–16998, 2019.